

SÉRIE A, N° 1578

N° D'ORDRE :

2444

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert TRÉHIN

Agrégé de l'Université

Professeur au Lycée Louis-le-Grand

1^{re} THÈSE. — SPECTRES D'ABSORPTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE
ET DE DIVERS CHLORURES DANS L'ULTRA-VIOLET
LOINTAIN.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **27** Novembre 1935 devant la Commission d'examen

MM. CH. FABRY *Président.*

E. DARMOIS } *Examineurs.*
P. PASCAL }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935

SÉRIE A, N° 1578

N° D'ORDRE :

2444

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert TRÉHIN

Agrégé de l'Université

Professeur au Lycée Louis-le-Grand

1^{re} THÈSE. — SPECTRES D'ABSORPTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE
ET DE DIVERS CHLORURES DANS L'ULTRA-VIOLET
LOINTAIN.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Novembre 1935 devant la Commission d'examen

MM. CH. FABRY	<i>Président.</i>
E. DARMOIS	} <i>Examineurs.</i>
P. PASCAL	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.

Doyen..... G. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires

H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
Émile PICARD.
Rémy PERRIER.

Léon BRILLOUIN.
GOURSAT.
WALLERANT.
GUILLET.
PÉCHARD.
FREUNDLER.

AUGER.
BLAISE.
DANGEARD.
JANET
LESPIEAU.
MARCHIS.

PROFESSEURS

G. BERTRAND..... T Chimie biologique.
M. CAULLERY..... T Zoologie (Évolution des êtres organisés).
G. URBAIN..... T Chimie générale.
Émile BOREL..... T Calcul des probabilités et Physique mathématique
Jean PERRIN..... T Chimie physique.
H. ABRAHAM..... T Physique.
E. CARTAN..... T Géométrie supérieure.
M. MOLLIARD..... T Physiologie végétale.
L. LAPICQUE..... T Physiologie générale.
E. VESSIOT..... T Mécanique analytique et Mécanique céleste.
A. COTTON..... T Recherches physiques.
J. DRACH..... T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
Charles FARRY.... T Physique.
Charles PÉREZ.... T Zoologie.
Léon BERTRAND.. T Géologie structurale et géologie appliquée.
P. PORTIER..... T Physiologie comparée.
E. RABAUD..... T Biologie expérimentale.
M. GUICHARD..... Chimie minérale.
Paul MONTEL..... T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.
P. WINTREBERT.. T Anatomie et histologie comparées.
L. BLARINGHEM.. T Botanique.
O. DUBOSCQ..... T Biologie maritime.
G. JULIA..... T Application de l'analyse à la Géométrie.
C. MAUGUIN..... T Minéralogie.
A. MICHEL-LÉVY.. Pétrographie.
H. BÉNARD..... T Mécanique expérimentale des fluides.
A. DENJOY..... T Calcul différentiel et calcul intégral.
L. LUTAUD..... T Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH... T Physique théorique et physique céleste.
G. BRUHAT..... Physique.
E. DARMOIS..... Physique.
A. DEBIERNE..... T Radioactivité.

A. DUFOUR..... T Physique (P. C. B.).
L. DUNOYER..... Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND. T Botanique (P. C. B.).
M. JAVILLIER..... Chimie biologique.
L. JOLEAUD..... Paléontologie.
ROBERT-LÉVY... Zoologie.
F. PICARD..... Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Henri VILLAT.... T Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB..... T Géologie.
P. PASCAL..... T Chimie minérale.
M. FRÉCHET..... T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
E. ESCLANGON... T Astronomie.
M^{me} RAMART-LUCAS T Chimie organique.
H. BÉGHIN..... T Mécanique physique et expérimentale.
FOCH..... Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER..... Physique (P. C. B.).
De BROGLIE..... T Théories physiques.
CHRÉTIEN..... Optique appliquée.
P. JOB..... Chimie générale.
LABROUSTE..... Physique du Globe.
PRENANT..... Zoologie.
VILLEY..... Mécanique physique et expérimentale.
BOHN..... Zoologie (P. C. B.).
COMBES..... Botanique.
GARNIER..... Calcul différentiel.
PÉRES..... Mécanique des fluides.
HACKSPILL..... Chimie (P. C. B.).
LAUGIER..... Physiologie générale.
TOUSSAINT..... Technique Aéronautique.
M. CURIE..... Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD..... T Hautes températures.
CHAZY..... T Mécanique rationnelle.
GAULT..... Chimie (P. C. B.).
CROZE..... Physique.
DUPONT..... T Théories chimiques.
LANQUINE..... Géologie.
VALIRON..... Mathématiques.

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A LA MÉMOIRE DE MA SCEUR

A Monsieur Ch. FABRY
Membre de l'Institut

*Hommage de respectueuse affection
et de profonde gratitude.*

A Monsieur E. DARMOIS
Professeur à la Sorbonne

En témoignage d'affectueuse reconnaissance.

SPECTRES D'ABSORPTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET DE DIVERS CHLORURES DANS L'ULTRA-VIOLET LOINTAIN

Par ROBERT TRÉHIN

INTRODUCTION

La connaissance des spectres d'absorption d'un corps pur ou d'un mélange dans divers états physiques et des conditions expérimentales variées est intéressante de plusieurs points de vue.

Au même titre que les autres propriétés optiques (indice de réfraction, réfraction moléculaire, pouvoir rotatoire...), c'est un moyen d'identifier les corps minéraux et organiques particulièrement indiqué dans le cas des liquides et des solutions.

La diminution générale de transparence, l'absorption sélective causées par les impuretés, ont suggéré l'idée d'utiliser ces spectres pour se rendre compte de l'efficacité des procédés de purification. On est arrivé ainsi à la notion de pureté spectroscopique. La méthode a été avantageusement employée dans ces recherches.

Sans aucun doute la position, la largeur des bandes, la valeur de l'absorption maximum sont liées à la constitution chimique et permettent même dans certains cas de la préciser.

Comme exemples remarquables, on peut citer l'étude des complexes en solution (1, 2, 3) et des mélanges liquides

en équilibre. On a découvert par ce moyen des composés nouveaux, dans certains mélanges (4, 5).

Cette méthode permet également de suivre l'évolution d'une réaction chimique et de caractériser l'existence de produits intermédiaires plus ou moins instables (6). Nous aurons l'occasion d'en rencontrer des exemples dans la suite.

Un des problèmes fondamentaux de la physico-chimie est celui de la constitution des électrolytes. Malgré de très nombreuses recherches poursuivies dans les directions les plus variées (conductibilité électrique, réfraction moléculaire, propriétés osmotiques et viscosité des solutions, mobilité des ions, . . .), la question n'est pas entièrement résolue.

L'étude détaillée des spectres d'absorption offre une nouvelle possibilité d'acquérir des résultats qui contribueront à élucider quelques points encore obscurs. J'ai trouvé intéressant et utile d'effectuer des mesures de ce genre sur une série de corps de structure chimique simple.

Je me suis occupé des solutions d'acide chlorhydrique et des principaux chlorures alcalins et alcalino-terreux. Les déterminations ont été faites dans l'ultra-violet lointain, région peu explorée jusqu'ici et que des expériences préliminaires avaient montré particulièrement favorable aux comparaisons spectrales. Il était permis d'espérer mettre en évidence des lois susceptibles de généralisation pour les électrolytes forts.

En parcourant la littérature, on constate que si le nombre d'observations qualitatives sur les spectres d'absorption est très élevé, les mesures quantitatives sont beaucoup plus rares, et on ne peut manquer d'être frappé par l'incohérence des résultats : il faut admettre l'existence de causes d'erreurs difficiles à éviter.

Presque tous les auteurs qui ont travaillé dans l'ultra-violet lointain ont pris comme source lumineuse des étincelles éclatant sous l'eau ou dans l'air, entre électrodes de nature et de forme variées. L'intensité de ces sources est difficile à maintenir constante, de plus, le spectre comprend de nom-

breuses raies et son fond continu est assez faible : ce sont de mauvaises conditions et des erreurs graves peuvent en résulter.

A la suite de pareilles considérations et dans un but analogue, CHALONGE et LAMBREY (7) ont étudié les procédés d'obtention du spectre continu de la molécule d'hydrogène. Leurs recherches ont abouti à la réalisation pratique d'une lampe donnant ce spectre avec une grande intensité (8). Ils ont constaté que la brillance de la lampe demeure très sensiblement constante pendant plusieurs heures si le courant qui l'alimente est lui-même constant. Le progrès réalisé est remarquable ; le tube à hydrogène est la meilleure source actuellement connue pour les travaux spectrographiques ; c'est elle que j'ai utilisée.

Il est vraisemblable cependant que la principale raison des écarts signalés plus haut est la présence d'impuretés dans les solutions étudiées. La plupart des expérimentateurs ne se sont pas suffisamment préoccupés de cette question, dont ils ne semblent pas en général avoir soupçonné toute l'importance. Or, l'expérience m'a montré qu'il fallait être prudent à ce sujet : un produit fourni par l'industrie sous l'étiquette « Chimiquement pur », ne peut être employé tel quel : dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques, les résultats varient souvent d'une façon sensible d'un échantillon à l'autre.

L'importance des impuretés possibles est évidemment très différente : par exemple, une trace de chlorure de potassium dans une solution de chlorure de sodium ne modifierait pratiquement pas la transparence ; il n'en serait pas ainsi avec la même quantité d'impuretés quelconques. J'ai été conduit à penser que les plus à craindre étaient les sels de fer.

Je me suis efforcé de choisir les méthodes les plus sûres et les plus fidèles pour la préparation et la purification de l'acide et des sels. J'ai toujours obtenu des solutions plus transparentes que celles des produits commerciaux dans les mêmes

conditions expérimentales. Souvent, à titre de vérification, j'ai utilisé deux procédés : les résultats sont restés constants et reproductibles.

La lecture des mémoires montre encore que le rôle respectif des variables déterminant l'absorption, n'a jamais été bien nettement établi. Celui de la température, en particulier, ne semble pas avoir retenu l'attention de beaucoup d'auteurs. L'influence de la concentration a été étudiée dans un domaine trop restreint.

De plus, les résultats sont donnés de telle sorte qu'ils deviennent pratiquement inutilisables. Dans un travail sur une série de corps de composition chimique analogue, les longueurs d'onde et les concentrations, choisies d'une manière quelconque, varient avec chaque corps étudié : il est impossible de tenter la moindre comparaison entre les résultats. Ceux-ci sont d'ailleurs exprimés avec des notations différentes selon les mémoires et les graphiques construits dans plusieurs systèmes de coordonnées.

Je me suis attaché à séparer les effets respectifs de la concentration et de la température, je les ai suivis dans des limites assez larges et j'ai exprimé les résultats numériques de manière à pouvoir les comparer aisément.

Ce travail sera divisé de la façon suivante :

Dans les préliminaires, je rappelle les définitions utiles et je donne un aperçu des travaux antérieurs les plus importants.

La première partie traite des méthodes d'étude. Au chapitre premier, je décris le dispositif expérimental. J'indique ensuite comment appliquer les méthodes de photométrie photographique à la détermination des grandeurs caractérisant l'absorption. La précision des mesures est discutée. Au chapitre II, je donne les procédés de préparation ou de purification de l'acide chlorhydrique et des chlorures qui font l'objet de ces recherches.

Les résultats sont exposés dans la deuxième partie. Tous ceux qui se rapportent à l'acide chlorhydrique sont réunis

dans un premier chapitre. Le second est consacré aux chlorures. On trouvera dans le troisième les analogies et les différences présentées par les spectres analysés.

La troisième partie est un essai d'interprétation des faits expérimentaux à la lumière des idées actuelles.

Ces recherches ont été poursuivies au Laboratoire d'Enseignement de Physique de la Sorbonne. Je suis heureux d'exprimer à M. Ch. FABRY l'expression de ma plus vive gratitude pour sa grande bienveillance et l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

J'assure de ma profonde reconnaissance M. E. DARMOIS pour l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné et les précieux conseils qu'il m'a prodigués.

M. COTTON a bien voulu m'accorder l'accès de son laboratoire pour l'utilisation du microphotomètre et je le remercie très sincèrement, ainsi que M. PASCAL, de s'être intéressé à mes recherches.

Je suis reconnaissant à D. CHALONGE des utiles renseignements qu'il m'a souvent donnés.

PRÉLIMINAIRES

A. Grandeurs mesurant l'absorption.

Soit I_0 l'intensité d'une radiation électro-magnétique, de longueur d'onde λ_0 dans le vide, qui va pénétrer dans une substance absorbante d'épaisseur l cm. Soit I_l l'intensité de cette radiation après son passage à travers l'absorbant. Supposons d'abord négligeables les pertes par réflexion sur les intersurfaces et par diffusion.

Il existe entre I_0 et I_l les relations exponentielles :

$$I_l = I_0 e^{-\mu l} \quad (1)$$

ou :

$$I_l = I_0 \cdot 10^{-Kl} \quad (2)$$

μ est le *coefficient d'absorption* et K le *coefficient d'extinction* de la substance dans les conditions expérimentales où elle se trouve et pour la radiation considérée.

On a évidemment :

$$K = \mu \times \log_{10} e = 0,434 \mu.$$

Pour tenir compte des pertes, nous introduisons un facteur d'affaiblissement A . On peut le calculer à l'aide des formules de l'optique, mais il est préférable d'opérer par une méthode différentielle, en interposant successivement

sur le passage du rayonnement deux couches absorbantes, d'épaisseurs l et l' ($l' > l$).

On a, alors, en adoptant la relation (2) :

$$I_l = I_0 A \cdot 10^{-Kl},$$

$$I_{l'} = I_0 A \cdot 10^{-Kl'},$$

d'où :

$$K = \frac{1}{l' - l} \log \frac{I_l}{I_{l'}}.$$

On appelle *opacité* de la tranche absorbante d'épaisseur $l' - l$, l'expression :

$$O = \frac{I_l}{I_{l'}}.$$

La *densité optique* de cette tranche est le logarithme vulgaire de l'opacité :

$$D = \log \frac{I_l}{I_{l'}}.$$

Dans le cas d'une solution, nous plaçons d'abord sur le trajet du rayonnement une cuve d'épaisseur l cm., contenant le solvant pur. L'intensité I_0 de la radiation incidente devient I_l après avoir traversé la cuve :

$$I_l = I_0 A \cdot 10^{-K_1 l}.$$

K_1 est le *coefficient d'extinction* du solvant.

Nous introduisons ensuite dans cette cuve à la même température la solution de concentration C mol.-g. par litre. L'intensité de la radiation incidente après son passage à travers la cuve prend la valeur I'_l :

$$I'_l = I_0 A \cdot 10^{-K_2 l}.$$

K_2 est le *coefficient d'extinction* de la solution et on a :

$$K_2 - K_1 = \frac{1}{l} \times \log \frac{I_l}{I'_l}.$$

Posons $K_2 - K_1 = k$.

C'est le *coefficient d'extinction* du corps dissous dans les conditions expérimentales où il se trouve et pour la radiation considérée.

Son *opacité* est : $O = \frac{I_l}{I_l'}$.

et sa *densité optique* : $D = \log \frac{I_l}{I_l'}$.

Le *coefficient d'extinction* k est, à une température déterminée, fonction de la concentration. On a posé :

$$k = \varepsilon \times C.$$

ε est le *coefficient d'extinction moléculaire*.

Par suite : $D = \varepsilon Cl$.

La proportionnalité de la densité optique à l'épaisseur absorbante constitue la loi de LAMBERT. Tous les auteurs sont d'accord pour l'admettre, elle a d'ailleurs été vérifiée d'une façon très précise par HALBAN et SIEDENTOPF (9) sur les solutions de chromate de potassium.

La proportionnalité de la densité optique à la concentration est la loi de BEER. On connaît un grand nombre de cas où elle ne s'applique pas. J'ai eu l'occasion, au cours de ces recherches, de constater à nouveau la validité de la loi de LAMBERT ; jamais la loi de BEER n'a été vérifiée. Remarquons enfin que la concentration dépend de la température, j'en ai tenu compte dans mes déterminations.

Pour mesurer D et par suite calculer K , k et ε , on dispose de deux procédés : la méthode photoélectrique, la photométrie photographique. La première est plutôt indiquée dans le cas des mesures de faibles différences d'absorption. Sa précision est limitée par le manque de brillance des sources dans la région spectrale explorée ainsi que par l'insuffisance de définition de la longueur d'onde. Une étude complète des divers montages proposés a été faite par GAMBETTA (10).

J'ai adopté la seconde méthode qui se prête mieux aux mesures absolues. Les causes d'erreur qu'elle comporte seront discutées en détail plus loin.

B. Résumé des travaux antérieurs.

Je donnerai maintenant une rapide analyse des principaux mémoires publiés jusqu'ici sur les spectres d'absorption des corps étudiés dans l'infra-rouge et l'ultra-violet.

1) *Spectre infra-rouge* (1).

On trouvera dans l'ouvrage de LECOMTE (11) l'indication des méthodes expérimentales, un exposé détaillé des résultats et des théories, ainsi qu'une bibliographie très complète jusqu'en 1928. Je me bornerai à mettre en lumière les faits particulièrement importants et à signaler l'interprétation admise actuellement comme la meilleure.

Le spectre d'absorption infra-rouge se prête bien à la vérification des conceptions théoriques sur la structure moléculaire et les mouvements atomiques. Jusqu'à une longueur d'onde de quelques μ le spectre est dû à la fois à la vibration des atomes dans la molécule et à la rotation de la molécule. Dans le domaine des longueurs d'onde plus grandes, on observe les spectres de rotation de la molécule.

Gaz chlorhydrique. — Par suite de sa nature, ClH ne peut donner qu'une seule bande de vibration avec structure de rotation, suivie de ses harmoniques.

(1) Je remercie M. LECOMTE d'avoir bien voulu me faire profiter de sa compétence sur ce sujet.

En 1888, JULIUS (12) a signalé une région d'absorption au voisinage de $3,68 \mu$; c'est la bande fondamentale. Les méthodes d'observation, perfectionnées ensuite par plusieurs physiciens, ont conduit à la découverte de raies de plus en plus nombreuses.

BRINDSMAD et KEMBLE (13) ont trouvé une bande harmonique à $1,76 \mu$.

Une autre, aperçue par SCHAEFER et THOMAS (14) vers $1,19 \mu$, a été étudiée avec précision par HERZBERG et SPINKS (15).

IMES, RANDALL (16), COLBY, MEYER et BRONK (17) ont mis en évidence une quarantaine de raies fines dans la bande fondamentale. Leurs longueurs d'onde ont été mesurées avec une précision telle qu'on peut les utiliser pour l'étalonnage d'un spectromètre dans cette région. Grâce aux progrès successifs de la technique, toutes les bandes sont actuellement résolues. Les principales raies de l'harmonique $1,76 \mu$ sont accompagnées d'autres plus faibles que LOOMIS (18) et KRATZER (19) attribuèrent à l'existence de l'isotope Cl_{37} .

De nouvelles mesures ont été effectuées par MEYER et LEVIN (20) : les intensités relatives des raies sont en rapport avec la proportion des isotopes Cl_{35} et Cl_{37} . Les travaux les plus récents sur ce sujet sont ceux de HERZBERG et SPINKS (15). Ils ont employé de nouvelles plaques sensibles à l'infra-rouge et un appareil très dispersif, augmentant ainsi la précision.

Certains auteurs ont même cru déceler la présence d'un troisième isotope Cl_{39} , que BECKER (21) avait prédit d'après des considérations sur la forme des courbes d'absorption du gaz chlorhydrique. HETTNER et BÖHME (22) ont pensé pouvoir confirmer ces prévisions, mais HARDY et SUTHERLAND (23) utilisant un dispositif expérimental particulièrement bien étudié, ont eu l'occasion de vérifier de nouveau la présence de Cl_{35} et Cl_{37} , mais n'ont pas constaté celle de Cl_{39} en quantité appréciable.

Depuis la découverte des deux isotopes de l'hydrogène, HARDY, BARKER et DENNISON (24) travaillant avec une épais-

seur de 7 mètres de gaz chlorhydrique, ont observé à $4,8 \mu$ une bande formée d'une dizaine de composantes dont chacune est double. L'écart correspond exactement à celui calculé pour H_2Cl_{35} et H_2Cl_{37} .

L'influence de la température a été étudiée par RANDALL, COLBY et PATON (25). Ils ont montré que la distribution des intensités dans les raies de la bande dépend de la température.

SPENCE et HOLLEY (26) ont opéré entre $-80^\circ C.$ et la température ordinaire. Le nombre de bandes observées demeure le même, leur position reste invariable mais l'absorption générale augmente quand la température s'abaisse. Ce phénomène doit sans doute être rapproché du fait que, sous une épaisseur équivalente, une substance est plus absorbante à l'état liquide qu'à l'état de vapeur dès que la longueur d'onde dépasse $1,5 \mu$. Les bandes dues aux plus basses fréquences de rotation tendent à disparaître, celles correspondant aux plus hautes fréquences ne sont pas modifiées.

L'absorption du gaz chlorhydrique solidifié à $-190^\circ C.$ et à $-250^\circ C.$ a été observée par HETTNER (27) dans la bande fondamentale. A la plus basse température, l'extrémité de la bande située vers les grandes longueurs d'onde ne disparaît pas complètement. L'auteur est amené à conclure que, même à l'état solide, les vibrations et les rotations sont encore possibles. HETTNER (28) a d'ailleurs publié récemment un article sur l'absorption du gaz chlorhydrique liquéfié dans l'infra-rouge.

La partie théorique est exposée dans de nombreux mémoires. Les résultats les plus importants ont été obtenus en introduisant l'hypothèse que les états de vibration et de rotation d'une molécule ne sont pas indépendants.

KEMBLE (29) et KRATZER (30) ont effectué les calculs. CZERNY (31), après avoir étendu l'étude expérimentale de 42 à 100μ trouve dans cette région 7 maxima d'absorption et

vérifie que ses mesures sont en bon accord avec les résultats prévus par le calcul. Cependant leur précision est insuffisante pour vérifier si les nouvelles théories quantiques sont supérieures aux anciennes conceptions.

COLBY (32) utilise les méthodes de la mécanique ondulatoire. DUNHAM (33) et BOURGIN (34) développent de longues considérations, s'inspirant également des idées modernes.

WOOD et DIEKE (35) ont montré les relations entre le spectre Raman et le spectre de rotation infra-rouge du gaz chlorhydrique.

Acide chlorhydrique. — L'eau absorbant elle-même beaucoup l'infra-rouge, les mesures dans cette région spectrale présentent peu d'intérêt et il ne semble pas que des travaux importants aient été entrepris.

Chlorures. a) *Solutions aqueuses.* — GUY, SCHAEFER et JONES (36) ont examiné les spectres d'absorption infra-rouges des solutions aqueuses de différents sels parmi lesquels ClK , ClNH^4 , Cl^2Mg , Cl^2Ca ... Les uns n'ont aucune tendance à former des hydrates (ClK , ClNH^4), leur solution ne présente pas d'absorption sensible ; les autres (Cl^2Mg , Cl^2Ca) s'hydratent facilement : leur solution peut devenir plus transparente que l'eau, au moins dans certaines régions. Cette anomalie a constitué un argument en faveur de la théorie de la solvation des ions.

COLLINS (37) a trouvé que les solutions des sels ne donnant pas d'hydrates diminuent la transparence de l'eau dans les deux bandes situées à $0,97 \mu$ et $1,20 \mu$, accroissent cette transparence dans les bandes de $1,44 \mu$ et 2μ , mais ne l'affectent pas toutes de la même manière dans les autres. Les solutions des sels donnant des hydrates accroissent la transparence de l'eau dans les bandes de $1,44 \mu$ et 2μ mais les résultats sont irréguliers pour les autres bandes.

Par la considération des intensités respectives des bandes

dans la vapeur d'eau et dans l'eau liquide, on peut conclure à l'existence de deux sortes de molécules absorbantes possédant des modes différents de vibration. L'effet de la substance dissoute serait alors dû à un changement dans le nombre relatif des molécules des deux sortes. Cette hypothèse n'est d'ailleurs nullement en contradiction avec la théorie des solvates et de plus, rend bien compte d'autres résultats expérimentaux.

b) *Solutions dans divers solvants.* — REINKOBER (38) a étudié les spectres des solutions de chlorure d'ammonium dans l'eau, dans les alcools méthylique, éthylique, propylique et la glycérine. Il existe une bande à $7\ \mu$ quel que soit le solvant. L'auteur arrive à cette conclusion que la fréquence des vibrations internes du cation croît en solution, contrairement à ce qui a lieu pour les anions.

La présence du corps dissous ne semble pas avoir d'effet sur les fréquences propres du solvant. L'absorption est augmentée dans les régions de dispersion anormales surtout dans les zones de faible opacité du solvant.

c) *Sel gemme et sylvine.* — Ces minéraux ont retenu depuis longtemps l'attention des physiciens spécialistes de l'infra-rouge.

Le sel gemme est précisément, en raison de sa transparence dans cette région du spectre, le corps le plus propre à faciliter son étude. NICHOLS, RUBENS (39) et TROWBRIDGE (40) ont constaté que le sel gemme absorbe sous 1 cm. à partir de $12\ \mu$; après $20\ \mu$ l'absorption est totale.

La sylvine est plus transparente. Son absorption pour $23,7\ \mu$ est la même que celle du sel gemme pour $18,5\ \mu$, mais il existe vers 3 et $7\ \mu$, dans la sylvine naturelle, deux bandes très fortes que d'ailleurs on ne rencontre pas dans la sylvine synthétique. SCHÆFER et BORMUTH (41) attribuent leur présence à des traces de chlorure d'ammonium.

CZERNY (42) et BARNES (43) ont mesuré l'absorption de ces deux substances sous une épaisseur de l'ordre du micron.

Le maximum a lieu pour $40,5 \mu$ avec le sel gemme et 47μ avec la sylvine.

RUBENS et HERTZ (44) ont recherché l'influence de la température entre -180°C. et $+300^{\circ}\text{C.}$ pour les radiations de 4 à 300μ . L'absorption diminue quand la température s'abaisse dans le cas du sel gemme et de la sylvine. Cette allure ne se maintient que dans les grandes longueurs d'onde pour le quartz et la fluorine. On peut expliquer les variations de l'absorption en fonction de la température en faisant intervenir un changement dans l'amortissement des particules vibrantes.

II) Spectre ultra-violet.

Jusqu'en 1912, les études furent seulement qualitatives. On trouve dans les mémoires, l'indication des positions des bandes sans mesures d'intensité. Depuis cette époque, les méthodes de travail se sont perfectionnées et nous possédons des résultats quantitatifs dont le nombre s'accroît constamment. L'ensemble constituera de plus en plus une base sérieuse pour vérifier les idées théoriques ou en suggérer de nouvelles.

Dans ce qui suit, je rendrai compte des travaux les plus remarquables, en insistant plutôt sur les conclusions utiles du point de vue où nous nous sommes placés.

Gaz chlorhydrique. — Contrairement à ce qui a lieu pour l'infra-rouge, les mesures ont été très peu nombreuses.

LEIFSON (45) a montré l'influence de la pression. A travers une épaisseur de 15 mm. et pour toute longueur d'onde inférieure à $2350 \text{ \AA}$, l'absorption est totale à la pression atmosphérique. La limite s'abaisse à $2250 \text{ \AA}$ sous $1/5^{\text{e}}$ d'atmosphère puis à 1270 sous $1/50^{\text{e}}$ d'atmosphère et 5 bandes apparaissent alors dont les bords abrupts sont situés vers : 2150 , 1850 , 1750 , 1630 , $1580 \text{ \AA}$.

MALAN (46) a cherché l'effet d'une élévation de température. Sous la pression atmosphérique, le spectre d'absorption d'une colonne de gaz de 80 cm. présente à $1\,300^{\circ}$ une bande diffuse entre $2\,250$ et $2\,370\text{ \AA}$ environ.

Signalons enfin que CÖHN et STUCKARDT (47) se sont occupés de l'action de l'ultra-violet sur ClH , BrH et IH . Ils ont étudié les équilibres dans diverses conditions expérimentales.

Acide chlorhydrique. — On trouve également peu de renseignements sur le spectre de l'acide chlorhydrique dans l'ultra-violet.

BRANNIGAN et MACBETH (48), HÜTTIG et KÜCKENTHAL (49) ont donné des résultats fragmentaires pour quelques concentrations seulement. La plus petite longueur d'onde atteinte est $2\,300\text{ \AA}$ et la température n'est pas précisée.

HANTZSCH (50) a publié un travail d'ensemble sur les acides halogénés et leurs sels. Il a trouvé que l'absorption croît avec la masse atomique de l'anion.

Chlorures. a) *Solutions aqueuses.* — De nombreuses mesures ont été effectuées, mais elles présentent souvent les défauts signalés plus haut.

DROSSBACH (51) a indiqué la même transparence pour l'eau et les solutions aqueuses de ClH , ClNa , ClK , Cl^2Ca , Cl^2Ba jusqu'à $2\,300\text{ \AA}$.

HOUSTON (52) a publié quelques résultats sur le chlorure de sodium.

CRYMBLE (53) a étudié les spectres d'une série de chlorures. Il prenait comme source d'arc au fer. Les sels étaient purifiés par des cristallisations répétées. L'auteur a trouvé que l'eau sous 1 cm. d'épaisseur n'absorbe pas sensiblement pour toute longueur d'onde supérieure à $2\,160\text{ \AA}$. Considérant une solution normale sous l'épaisseur précédente, il appelle « sels non absorbants » ceux dont les solutions transmettent tout rayonnement de longueur

d'onde supérieure à $2\,350\text{ \AA}$; les autres sont des « sels absorbants ». Au premier groupe appartiennent particulièrement les chlorures alcalins et alcalino-terreux. Le second groupe comprend les chlorures de Cu, Au, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Pt, Hg, Sb, etc. Les sels non absorbants ont un cation de valence constante et fortement électropositif. Les sels absorbants ont un cation de valence variable.

BRANNIGAN et MACBETH (48) ont donné les coefficients d'extinction moléculaire pour une série de composés halogénés, mais en n'indiquant qu'une concentration pour chaque sel et des longueurs d'onde différentes. Il existe pour les chlorures alcalins une bande commune faible dont le maximum se trouve vers $2\,680\text{ \AA}$. Les auteurs l'attribuent à l'ion Cl^- . L'absorption croît très nettement des chlorures aux bromures et iodures et le coefficient d'extinction moléculaire augmente avec la masse atomique du cation.

HÜTTIG et KELLER (54) ont fait des mesures sur les solutions de chlorure de lithium à propos d'un travail sur la déformabilité et l'hydratation des ions halogénés.

HANTZSCH (50) a comparé les spectres des halogénures alcalins comme il l'avait fait pour les acides. Les conclusions sont analogues : l'absorption croît des chlorures aux bromures et iodures. En outre, elle est plus faible que celle des acides correspondants en solution concentrée et tend à devenir identique si la concentration diminue. Des considérations théoriques sur l'existence d'ions hydratés de types variés sont développées à ce sujet.

MÜLLER (55), reprenant les travaux de BRANNIGAN et MACBETH, a obtenu les mêmes résultats que ces auteurs. Il s'est encore occupé de l'absorption des halogénures alcalins à l'état de vapeur vers $700\ldots 800^\circ\text{C}$. et a constaté l'existence de bandes se déplaçant vers le spectre visible quand la masse atomique du cation augmente.

FRANCK, KUHN et ROLLEFSON (56) ont également effectué des mesures d'absorption sur les vapeurs des sels halogénés.

D'après ces résultats, FRANCK et SCHEIBE (57) ont émis l'hypothèse fondamentale que les spectres d'absorption des ions halogènes sont des spectres d'affinité électronique plus ou moins modifiés par suite de la solvation.

Du reste, SCHEIBE et ses collaborateurs ont fait eux-mêmes sur les spectres d'absorption de nombreux sels une grande quantité de travaux très importants.

Ils ont utilisé un grand spectrographe muni d'un prisme de CORNU. La source lumineuse consistait en un arc ou une étincelle éclairant une lame de quartz dépolie. Le faisceau lumineux était dédoublé, chaque partie traversait une cuve contenant le solvant pur et la solution; les deux faisceaux rapprochés l'un de l'autre par réfraction à travers un rhombe de HÜFNER étaient concentrés sur la fente du spectrographe par une lentille quartz-fluorine. La réduction de l'intensité lumineuse était obtenue grâce à un secteur ouvert d'un angle variable et tournant devant la cuve contenant le solvant, mais non centré sur elle. En ce qui concerne les chlorures, les résultats précédents ont été confirmés.

Les recherches les plus récentes et les plus complètes sur l'absorption des halogénures alcalins sont celles de FROMHERZ et MENSCHICK (58). Le dispositif expérimental était celui de Scheibe. Les sels ont été purifiés par recristallisation. Les auteurs prétendent que les bandes précédemment observées dans l'ultra-violet moyen sont dues à des traces d'impuretés introduites accidentellement en particulier de la vaseline (1).

Dans l'ultra-violet lointain, ils trouvent lorsque la concentration augmente, un déplacement du bord de la bande vers le spectre visible.

La nature des cations ne semble pas exercer d'influence spécifique importante sur la position ni sur le déplacement des bandes.

(1) Cette interprétation ne paraît cependant pas soutenable.

Les spectres des chlorures de calcium, strontium, baryum ont été examinés par POOL (59). Il a décrit pour les trois corps une bande caractéristique dans l'ultra-violet moyen.

GETMANN (60) a trouvé, comme BRANNIGAN et MACBETH, pour les alcalins, une absorption croissante des chlorures aux bromures et iodures alcalino-terreux. Le coefficient d'extinction moléculaire augmente avec la masse atomique du cation. Une bande d'absorption existe dans la même région du spectre pour la plupart des chlorures; cependant elle n'apparaît pas avec certains d'entre eux (en particulier Cl^2Ba) aux concentrations utilisées.

VITERBI (61) a signalé, au contraire, la présence de cette bande pour tous les chlorures; de plus, son maximum se déplace vers les petites longueurs d'onde quand la masse atomique du cation augmente. Le coefficient d'extinction moléculaire croît avec la masse atomique du cation. Les différences sont faibles pour Cl^2Ca et Cl^2Sr . Dans l'extrême ultra-violet celui de Cl^2Ba est relativement grand.

Les observations précédentes ont été confirmées dans l'ensemble par HANTZSCH (62) et KOCZKAS (63).

DIAMOND et FROMHERZ (64) ont appliqué aux halogénures de magnésium, calcium, strontium et baryum, la méthode indiquée à propos des alcalins. Ils ont fait des constatations identiques et remarqué de plus que, dans l'extrême ultra-violet le déplacement du bord de la bande dû à l'accroissement de la concentration, augmente avec la masse atomique du cation.

Peu d'auteurs se sont occupés de l'influence de la température.

JONES et STRONG (65) ont montré, dans un travail sur certains sels de potassium, uranium et néodyme, que l'absorption croît avec la température et que cet effet est plus marqué en solution concentrée.

Des remarques analogues sur les chlorures ont été faites par RETSCHINSKY (66) et SCHEIBE (67).

L'étude du rôle respectif des divers sels dissous dans l'eau de mer se trouve dans un article de HULBURT (68).

La question a été reprise par TSUKAMOTO (69).

La forte absorption de l'eau de mer est due à la présence des bromures.

b) *Solutions dans divers solvants.* — Il ne semble avoir été publié sur ce sujet aucun travail systématique à propos des chlorures. On trouve seulement dans quelques-uns des mémoires cités, des mesures comparées d'absorption de bromures et iodures, dans l'eau, l'alcool éthylique, l'acétonitrile... (SCHEIBE-LEDERLE).

Dans des conditions identiques d'épaisseur de concentration et de température, la bande d'absorption d'un corps pur dissous dans divers solvants, n'occupe pas la même position dans le spectre, n'a pas la même largeur et la valeur maximum k_m du coefficient d'extinction dépend du solvant.

On a cherché à relier ces variations à diverses grandeurs physiques : KUNDT crut pouvoir affirmer que k_m est d'autant plus déplacé vers les grandes longueurs d'onde que l'indice de réfraction du solvant est plus grand, mais l'expérience n'a pas toujours confirmé cette remarque.

RIBAUD (70) fait intervenir la polarisation diélectrique des molécules entourant la particule absorbante. Il en conclut que le déplacement de k_m vers les grandes longueurs d'onde varie dans le même sens que l'indice d'absorption maximum $\chi_m = \mu \frac{\lambda_m}{4\pi}$ (1). Cette règle et ses conséquences ont été vérifiées dans certains cas. Citons les recherches de STÖCKL (71) sur les solutions d'iode dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme.

KLINGSTEDT (72) et SCHEIBE (73) ont montré que dans le cas des solvants à molécules non polaires (pentane, hexane, heptane) l'absorption de la solution est très voisine de celle de la vapeur du corps dissous. Ce dernier influe d'ailleurs

(1) λ_m = longueur d'onde, en cm., dans le milieu considéré.

certainement sur les propriétés optiques du solvant, mais les données expérimentales font défaut et les phénomènes sont loin d'être élucidés.

c) *Sel gemme*. — Le cristal est beaucoup plus transparent que la solution. Ce fait a été signalé par de très nombreux auteurs: HERTZ (74), LENARD (75), MARTENS (76), LYMAN (77), QUINT (78), TSUKAMOTO (69).

PFLÜGER (79) indique un accroissement d'absorption de 4,5 à 30 0/0 quand la longueur d'onde passe de 2800 à 1860 Å.

SMITH (80) a mesuré l'absorption dans l'ultra-violet de Schumann de minces couches de chlorures de sodium et de potassium distillées sur un réseau. Il a trouvé une série de maxima situés pour ClNa à 890, 655, 525, 350 Å, et pour ClK à 1120, 705, 530, 320 Å.

LEROUX (81) a constaté qu'un échantillon de sel gemme coloré en bleu par des particules ultramicroscopiques se décolorait à partir de 250°.

On a songé à préparer des cristaux à partir de solutions purifiées, HILSCH et POHL (82) ont publié une série de mémoires sur ce sujet. Ils sont parvenus à obtenir des lames cristallines de chlorure de sodium pour lesquelles le coefficient d'extinction n'excédait pas 0,01 jusqu'à 2400 Å. Ils ont également préparé des lames de chlorure de potassium transparentes de 4000 à 1800 Å. Le coefficient d'extinction vers 1900 Å n'atteignait pas 0,04.

d) *Chlorures fondus*. — RETCHINSKY (83) a étudié l'absorption de divers sels fondus parmi lesquels les chlorures alcalins et alcalino-terreux. Il existe encore une bande d'absorption dans l'ultra-violet lointain. A la même température, dans chaque groupe de sels, le bord de la bande est d'autant plus voisin du spectre visible que la masse atomique du cation est plus grande. Pour une même substance, si la température croît le bord de la bande se déplace vers les grandes longueurs d'onde.

PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODES D'ÉTUDE

CHAPITRE PREMIER

Photométrie photographique

A. **Généralités.** — Le principe de la méthode a été exposé par divers auteurs : FABRY et BUISSON (84), RIBAUD (70), CABANNES (85), LEY et VOLBERT (86), HARRISON (87). Je le rappellerai en considérant, pour préciser, le cas particulier le plus souvent rencontré dans ce travail : la mesure des densités optiques d'un corps dissous quand on agit sur la concentration et la température.

On photographie sur une même plaque, sensibilisée pour l'ultra-violet, et avec un temps de pose constant :

1^o Une série de spectres de la source à travers une épaisseur déterminée de solvant pur, d'abord sans dispositif réducteur d'intensité; puis, en interposant successivement des réducteurs de densités optiques croissantes et bien déterminées. Ce sont les spectres d'étalonnage.

2^o Une série de spectres de la source à travers la même épaisseur d'une solution de concentration connue, en faisant varier chaque fois la température.

3^o Une série de spectres dans les mêmes conditions mais avec une solution de concentration différente.

4^o Un spectre à travers la même épaisseur de solvant pur.

Les spectres sont encadrés par les raies de l'aluminium servant de repères de longueurs d'onde.

Remarques. — 1^o Il est nécessaire que, pour toute longueur d'onde, la densité du cliché sur chaque spectre étudié, soit comprise entre les densités sur les spectres extrêmes d'étalonnage. Des essais systématiques permettent de choisir, afin qu'il en soit ainsi, les valeurs des opacités des réducteurs.

2^o Il faut éviter de photographier le premier et le dernier spectre trop près des bords de la plaque où se produisent des anomalies souvent signalées.

Le cliché est développé dans les conditions qui seront précisées ultérieurement, lavé et séché, puis préparé pour l'analyse au microphotomètre : la plaque étant éclairée par transparence, on limite la région spectrale intéressante au moyen de deux traits tracés avec une lame de rasoir, du côté de la gélatine, dans le prolongement de deux raies de l'aluminium. On colle ensuite du côté du verre, légèrement en dehors des limites précédentes, deux bandes de papier noir. Les mesures de densité peuvent alors être faites au moyen du microphotomètre enregistreur de CHALONGE et LAMBERT. Cet appareil a été décrit ailleurs avec détails (88), j'en indiquerai seulement le principe :

L'image d'une fente éclairée par une lampe électrique d'intensité constante (1) est projetée sur le spectre, parallèlement aux raies de repère, par un objectif de microscope. La lumière, après avoir traversé le cliché, tombe sur un condenseur qui donne un faisceau parallèle, puis sur la cathode d'une cellule photoélectrique : le courant produit est amplifié (2) et passe dans un galvanomètre à cadre mobile, dont le spot est reçu sur une feuille de papier sensible. Un moteur entraîne simultanément, d'un mouvement uniforme, le cliché et le papier sur lequel le spot inscrit une courbe.

(1) A cet effet, elle est alimentée par des accumulateurs fer-nickel de grande capacité.

(2) La lampe de l'amplificateur doit être allumée une heure avant de commencer les enregistrements.

Les abscisses correspondent aux longueurs d'onde, les ordonnées sont inversement proportionnelles à l'opacité du cliché. Grâce aux deux bandes de papier noir, collées sur la plaque, il est possible de repérer la position du spot avant et après l'enregistrement, lorsque la cellule n'est pas éclairée. On constate une légère dérive : la courbe est en réalité rapportée à deux axes obliques, mais dont l'angle est très voisin de 90° .

Pour contrôler la constance de l'appareil, avant et après chaque enregistrement, on retire la plaque et on dispose devant la lampe qui éclaire la fente, un écran de densité fixe. La déviation du spot ne doit pas varier de plus de 2 o/o. On la ramène exactement à la même valeur à l'aide d'un rhéostat monté en série avec la lampe.

Soit y_0 l'ordonnée qui correspondrait à un point non impressionné de la plaque, et y , celle que l'on mesure en un point du spectre. La densité du cliché en ce point est :

$$\Delta = \log. \frac{y_0}{y}.$$

Donc $\log. y$ ne diffère de Δ que d'une quantité constante :

$$\log. y = -\Delta + \log y_0.$$

Les enregistrements des spectres d'étalonnage permettent de construire, à une échelle suffisante, et pour un certain nombre de longueurs d'onde, les courbes suivantes :

En abscisses : les densités des réducteurs d'intensité : d .

En ordonnées : $\log. y$.

Ce sont à une translation près, les courbes $\Delta = f(d)$.

Elles constituent un réseau de « caractéristiques » : une pour chaque longueur d'onde choisie. Elles présentent dans la région d'exposition normale, une partie rectiligne dont le coefficient angulaire γ est appelé facteur de contraste. Il est avantageux, pour la précision, que γ ait une valeur assez élevée.

Considérons maintenant l'enregistrement du spectre d'une

solution de concentration C à une température connue et sous l'épaisseur l . Pour une longueur d'onde donnée on a une certaine valeur de $\log y$. On détermine sur la caractéristique correspondante, le point ayant cette ordonnée. Il doit se trouver sur la partie rectiligne ⁽¹⁾. Son abscisse est la densité optique D du corps dissous dans les conditions précédentes.

Tenant compte de la loi de LAMBERT, on calcule le coefficient d'extinction du corps dissous : $k = \frac{D}{l}$.

On passe ensuite facilement au coefficient d'extinction moléculaire : $\varepsilon = \frac{k}{C}$.

B. Dispositif expérimental et mode opératoire. — a) *Source lumineuse.* — J'ai utilisé le tube à hydrogène de CHALONGE et LAMBERT, modèle DUNOYER H (fig. 1) donnant un spectre « absolument continu jusqu'à 1850 Å et se prolongeant vraisemblablement dans la région de SCHUMANN ». La décharge est excitée par un transformateur sous 1 200 à 1 500 volts et le tube est traversé par un courant ne dépassant pas 80 milliampères. Une self variable, en série avec le primaire, permet de maintenir l'intensité constante à 0,1 milliampère près.

Un achromat L_1 formé d'un triplet « quartz-fluorine » monté à sec, et centré sur le tube, permet d'obtenir un faisceau de lumière parallèle qui traverse la cuve d'absorption C .

b) *Cuves.* — Pour des épaisseurs de l'ordre du millimètre, elles sont constituées par des plaques de verre doucies, percées d'une ouverture cylindrique de diamètre 3 cm. et d'une fente pour introduire le liquide. Dans le cas des épaisseurs supérieures (2, 4, 6, 10 cm. environ), j'ai employé des tubes de pyrex ou de silice dont les bords retournés

(1) Des essais préliminaires ont permis de fixer le temps de pose pour qu'il en soit ainsi.

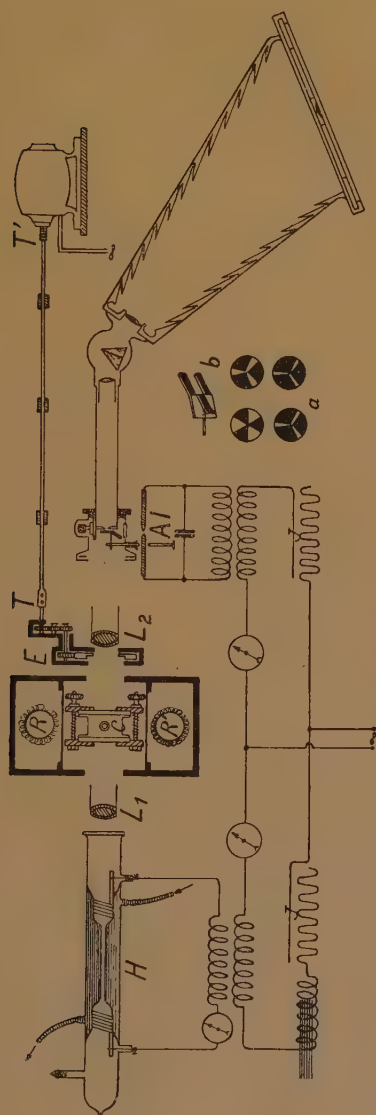


Fig. 1.

sont rodés avec soin sur une largeur de plusieurs millimètres dans des plans parallèles. Ces cuves sont fermées par des disques de quartz de diamètre 5 cm. et d'épaisseur 2 mm. appliqués à sec. Le tout est maintenu fortement serré dans une monture de laiton à l'aide de trois tiges filetées munies d'écrous et disposées à 120° l'une de l'autre. La surface de contact des bords de la cuve et des disques de quartz étant suffisante, l'étanchéité est parfaite, l'appareil peut être démonté rapidement et remonté de même après un nettoyage complet.

Dans les expériences à température élevée, j'ai employé uniquement les cuves de silice. Elles sont introduites dans un four chauffé par des résistances électriques R, R' (fig. 1). La température est mesurée à l'aide d'un thermomètre au $1/10^{\circ}$ de degré. Pour éliminer l'objection de l'attaque possible du verre à haute température, la tige du thermomètre est entourée d'une longue gaine très mince de silice, fermée à l'extrémité inférieure et maintenue à l'autre par une bague de caoutchouc. Le réservoir du thermomètre plonge dans un peu de mercure; l'équilibre de température est rapidement atteint. L'ensemble suspendu à un fil passant sur deux poulies, est équilibré par un contrepoids. Lorsque la température est bien constante et le liquide rendu homogène par agitation, il suffit de relever le thermomètre pour ne pas intercepter le passage de la lumière à travers la cuve.

Dans quelques essais à basse température, j'ai pris des cuves de pyrex entourées latéralement par une boîte en ébonite calorifugée (¹). On fait circuler dans celle-ci, grâce à une légère pression d'air comprimé, un courant plus ou moins rapide d'alcool refroidi par immersion préalable dans un mélange de neige carbonique et d'acétone. Le dépôt de

(¹) Pour une longue série d'expériences de ce genre, il serait plus pratique d'utiliser des cuves de silice soudées à l'intérieur d'un dispositif thermostatique.

givre est évité en fermant la cuve à l'aide de fenêtres constituées par deux lames de quartz entre lesquelles on a fait le vide.

Après avoir traversé la cuve, le faisceau de lumière parallèle tombe sur un achromat « quartz-fluorine » L_2 identique à L_1 (fig. 1), qui projette l'image de la source sur la fente du spectrographe.

c) *Réducteurs d'intensité.* — Le problème est délicat : de nombreuses solutions ont été proposées. Les prismes de NICOL, GLAZEBOOK, GLAN... absorbant l'ultraviolet lointain sont inutilisables. On peut placer, contre la face de sortie du prisme du spectrographe, une série de diaphragmes rectangulaires dont le grand côté, de longueur constante, est disposé dans le plan de section principale ; l'intensité varie d'un diaphragme à l'autre proportionnellement à la longueur du petit côté : ainsi, le pouvoir de résolution du prisme n'est pas modifié. Pour appliquer ce procédé, il faut admettre que la source possède une brillance uniforme dans un angle solide tel que les faces du prisme soient uniformément éclairées ; ce n'est pas le cas avec le tube à hydrogène.

On a eu l'idée intéressante d'utiliser des écrans métalliques circulaires percés de secteurs ouverts d'un angle connu. Ces écrans doivent être centrés sur les lentilles de façon que le faisceau lumineux ne soit jamais intercepté. On sait, en effet, que pour un temps d'exposition donné, il ne revient pas au même de faire une seule pose ou une série de poses successives (89). J'ai fait construire de tels écrans (fig. 1 (a)) percés jusqu'au centre de trois secteurs ⁽¹⁾ ouverts chacun à 60° , 30° , 15° , 10° , permettant de réduire l'intensité lumineuse dans les rapports $1/2$, $1/4$, $1/8$, $1/12$. Ils peuvent être fixés devant la lentille L_2 dans un cadre entraîné tangentiellement d'un mouvement de rotation uniforme par un train d'engrenages E, relié à un moteur électrique. On évite les vibra-

(1) Afin que la lumière soit plus également répartie.

tions en réalisant cette liaison à l'aide d'une transmission souple TT', maintenue sur des supports en caoutchouc.

Certains auteurs ont choisi des toiles métalliques (90, 91) ou des plaques perforées (92) et ont placé ces « grilles » contre la lentille projetant l'image de la source sur la fente du spectrographe : l'éclairement de celle-ci est alors uniforme ; toutes les précautions doivent être prises pour que les phénomènes de diffraction soient négligeables (93).

Je disposais de grilles en toile métallique de laiton, oxydées à la flamme. Elles avaient été soigneusement étalonnées et déjà utilisées au laboratoire pour des travaux antérieurs. Je les ai étalonnées de nouveau sur l'appareil lui-même et dans les conditions d'emploi grâce aux écrans décrits plus haut. Leurs densités, déterminées à 0,02 près et pratiquement constantes sur toute la surface étaient 0,16, 0,38, 0,54, 0,78, 1.

J'ai employé simultanément ces deux derniers procédés de réduction, afin d'augmenter le nombre de points permettant de construire les caractéristiques et mieux assurer leur tracé.

Lorsque la densité optique à mesurer est supérieure à 1, ces méthodes sont inapplicables : la réalisation d'un secteur ouvert à un angle très aigu ou d'une grille à mailles très serrées, est difficile et la diffraction interviendrait. On est obligé de faire varier le temps de pose en conservant l'éclairement constant. Il faut alors admettre la loi suivante : Si I est l'intensité du rayonnement monochromatique qui impressionne la plaque pendant le temps t , la densité du cliché est :

$$\Delta = f(I \cdot t^p).$$

p est le coefficient de SCHWARZSCHILD, fonction de la longueur d'onde et de la nature de la plaque.

Soient deux spectres photographiés avec des temps de pose t et t' ($t' < t$) on peut considérer que tout se passe comme

s'ils avaient été photographiés avec le même temps de pose t , mais le second à travers un réducteur d'opacité $\left(\frac{t}{t'}\right)^p$ donc de densité $d = p \log\left(\frac{t}{t'}\right)$.

On détermine p en photographiant sur la même plaque : une première série de spectres avec le même temps de pose mais à travers des réducteurs de densités connues.

Une seconde série de spectres, avec des temps de pose variables, mais sans réducteurs.

L'étude microphotométrique des clichés permet de construire pour chaque groupe un réseau de caractéristiques

$$\log y = f(d);$$

$$\log y = f(\log t).$$

Les parties rectilignes de ces courbes ont respectivement pour coefficients angulaires γ et γ' . On a :

$$p = \frac{\gamma'}{\gamma},$$

p est en général voisin de 0,8 ; 0,9.

La méthode « par variation du temps de pose » est la moins correcte ; je ne me suis d'ailleurs pas trouvé dans la nécessité de l'utiliser, les densités mesurées conservant une valeur assez faible jusqu'à la limite même de la bande. Les solutions deviennent alors brusquement si absorbantes, même sous de faibles épaisseurs, que la plaque n'est pratiquement plus impressionnée.

d) *Spectrographe*.— Il est du modèle de HILGER à optique de quartz avec un prisme de CORNU. La dispersion moyenne sur la plaque dans l'ultraviolet lointain est de 15 Å par millimètre. La paroi intérieure de la chambre photographique très diffusante, a été tapissée de papier velours noir plissé, de façon à réaliser une série de pièges à lumière. Un obturateur est installé devant l'appareil. Pour photographier un spectre, j'utilise seulement la partie centrale de la fente en recouvrant cette dernière d'un écran de laiton convenable-

ment découpé (fig. 1 (b)). Le temps de pose écoulé et l'obturateur fermé, on déplace l'écran de manière à masquer la partie moyenne de la fente; simultanément, ses extrémités sont découvertes. On fait alors éclater une étincelle condensée entre deux pointes d'aluminium (Al). Sa lumière est diffusée sur la fente du spectrographe par une petite plaque de craie inclinée à 45° , sur l'axe du collimateur. Le spectre se trouve encadré par les raies de l'aluminium.

e) *Plaques*. — La plupart des clichés ont été faits sur plaques Crumière Aviator, récemment préparées, dont le grand facteur de contraste et la finesse du grain sont favorables aux mesures photométriques. J'ai également utilisé des plaques Gevaert.

La gélatine absorbant fortement les radiations de petite longueur d'onde, on sensibilise les plaques en les immergeant dans une solution fraîche de 1 o/o d'huile fluorescente ⁽¹⁾ dans l'éther de pétrole, d'après la technique de DUCLAUX et JEANTET (94). Sous l'action des rayons ultraviolets, la substance fluorescente émet un rayonnement de longueur d'onde plus grande, pour lequel la gélatine est transparente et la plaque est impressionnée.

Le développement est effectué 24 heures après la pose, afin que la modification de l'image latente soit terminée (95). Les plaques, lavées à l'éther de pétrole, et séchées, sont traitées par un révélateur ⁽²⁾ choisi en vue d'augmenter le facteur de contraste, plus faible pour une plaque huilée que pour une plaque sèche (93) en observant les précautions habituelles pour assurer l'uniformité du développement (c'est-à-dire employer une grande quantité de révélateur à une température voisine de 18° , immerger la plaque d'un seul coup et l'agiter convenablement). Les clichés sont

(1) Je recommande l'huile pour machines à écrire et je conseille de filtrer l'éther de pétrole avant l'emploi.

(2) J'utilise une formule due à BALDET (96).

ensuite fixés, lavés comme à l'ordinaire et mis à sécher à l'abri des poussières.

C. Précision des mesures. — Il existe des causes d'erreur d'importance très différente. Examinons-les successivement :

1^o *Intensité de la source.* — Comme on l'a vu plus haut, il est possible de maintenir l'intensité du courant, constante à 0,1 milliampère près. Les variations relatives de brillance de la lampe et celles de l'intensité du courant étant sensiblement égales (97), il n'en résulte aucune erreur appréciable. Il faut éviter tout travail spectrographique aux heures de pointe.

2^o *Temps de pose.* — Le chronomètre donnant le $1/5^{\text{e}}$ de seconde et le temps de pose étant voisin de la minute, l'erreur est négligeable. J'ai d'ailleurs vérifié qu'il en était bien ainsi en photographiant plusieurs spectres de la source avec des erreurs volontaires de $1/100^{\text{e}}$ sur le temps de pose : les courbes enregistrées au microphotomètre sont superposables ;

3^o *Température.* — Elle est mesurée avec un thermomètre au $1/10^{\text{e}}$ de degré dont j'avais redéterminé les points fixes. L'expérience montre que cette précision est largement suffisante dans l'intervalle de longueurs d'onde considéré.

4^o *Longueur d'onde.* — L'erreur commise provient du tracé défectueux du trait de repère avec la lame de rasoir. On acquiert assez vite l'habitude d'effectuer convenablement cette opération et la longueur d'onde est déterminée à quelques angströms près. En cas d'accident, il est d'ailleurs possible de mesurer l'écart entre la raie et le trait de repère et d'en tenir compte.

5^o *Épaisseur de la couche absorbante.* — Dans la plupart des expériences, les cuves avaient au moins une épaisseur très voisine de 2 cm. Celle-ci pouvait donc être mesurée avec une grande approximation et l'erreur était négligeable. Pour un petit nombre de mesures cependant, j'ai utilisé une cuve

de 1 mm. d'épaisseur. Dans ce cas, l'erreur pouvait atteindre $1/100^{\circ}$.

6° *Opacité des réducteurs d'intensité.* — Les angles d'ouverture de chaque secteur sont connus en moyenne à $1/2$ degré près, ce qui entraîne dans le cas de l'écran laissant passer la moitié de la lumière, une erreur de : $\frac{3}{2} \times \frac{1}{180} = \frac{1}{120}$.

Elle est plus grande pour l'écran laissant passer $1/12^{\circ}$ de la lumière, puisqu'on a dans ce cas : $\frac{3}{2} \times \frac{1}{30} = \frac{1}{20}$.

7° *Microphotomètre.* — Avec les notations indiquées plus haut, la densité du cliché en un point est :

$$\Delta = \log. \frac{y_0}{y},$$

d'où :

$$\frac{d\Delta}{\Delta} = \frac{1}{\log. \frac{y_0}{y} \times 2,3} \left(\frac{dy_0}{y_0} + \frac{dy}{y} \right).$$

L'erreur $\frac{dy_0}{y_0}$ est due à une variation du microphotomètre.

Elle est de l'ordre de $1/100^{\circ}$.

Quant à $\frac{dy}{y}$, elle peut atteindre $1/50^{\circ}$ pour une partie très opaque du cliché, mais se réduire à $1/100^{\circ}$ dans le cas où celui-ci est assez transparent.

Soit m la valeur numérique de la parenthèse :

$$\frac{2}{100} < m < \frac{3}{100}.$$

8° *Hétérogénéité de la plaque.* — Elle constitue, comme les impuretés des produits, une cause d'erreur accidentelle dont il est impossible d'évaluer numériquement les effets. On les atténue beaucoup en multipliant les mesures. La fidélité des résultats dans les limites des erreurs calculables, constitue elle-même un moyen de contrôle. D'ailleurs, la technique de la fabrication des plaques a fait, et fait, encore actuelle-

ment, de très grands progrès. L'application des méthodes de photométrie photographique en sera grandement facilitée dans l'avenir.

Conclusion. — On a vu que le coefficient d'extinction est donné par l'expression suivante :

$$k = \frac{1}{l} \times \log. \frac{I}{I'}$$

L'opacité du corps dissous $\frac{1}{l}$ étant nécessairement comprise entre les opacités r des réducteurs d'intensité, raisonnons sur ces derniers.

On a :

$$k = \frac{\log. r}{l}.$$

L'erreur relative sur k est :

$$\frac{dk}{k} = \frac{dl}{l} + \frac{1}{\log. r \times 2,3} \left(\frac{dr}{r} + m \right).$$

Pour diminuer autant que possible cette erreur, il semble *a priori* avantageux d'augmenter $\log. r$ (Cela revient à travailler avec une grande épaisseur de solution), mais simultanément on augmente $\frac{dr}{r}$ de sorte qu'il s'établit une certaine compensation.

Considérons d'abord le cas le plus souvent réalisé où $\frac{dl}{l}$ est négligeable. Calculons les erreurs correspondantes aux deux écrans laissant passer respectivement la moitié et le $1/12^e$ de la lumière. On a :

$$\begin{array}{l} 1^0 \quad \frac{dk}{k} = \frac{1}{0,3 \times 2,3} \left(\frac{1}{120} + \frac{3}{100} \right) \neq \frac{5}{100}; \\ 2^0 \quad \frac{dk}{k} = \frac{1}{1,08 \times 2,3} \left(\frac{1}{20} + \frac{2}{100} \right) \neq \frac{3}{100}. \end{array}$$

Afin de se placer dans les meilleures conditions possibles, on agit sur l'intensité de la source en modifiant le courant

qui traverse le tube à hydrogène, on choisit convenablement l'épaisseur de l'absorbant et le temps de pose.

Si la cuve a 1 mm. d'épaisseur, l'erreur s'accroît de 1/100^e, mais comme les mesures faites dans ces conditions se rapportent à l'extrême ultra-violet, on se trouve dans le cas le plus favorable et l'erreur se maintient à $\frac{4}{100}$.

Nous admettrons donc dans l'ensemble une erreur moyenne de $\frac{4}{100}$ sur le coefficient d'extinction.

Nous savons que le coefficient d'extinction moléculaire est défini par l'égalité :

$$\varepsilon = \frac{k}{C}.$$

L'erreur relative sur ε est :

$$\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{dk}{k} + \frac{dC}{C}.$$

Les méthodes de dosage utilisées donne une précision de 1/50^e, par suite :

$$\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \neq \frac{4}{100} + \frac{2}{100} = \frac{6}{100}.$$

Remarque. — Nous verrons plus loin que, pour déterminer la valeur d'un coefficient d'extinction, en tenant compte de toutes les variables (longueur d'onde, concentration, température), il est nécessaire de construire certains réseaux de courbes. Ces opérations conduisent en quelque sorte à des moyennes et la précision se trouve améliorée.

CHAPITRE II

Préparation et purification des corps.

A. **Généralités.** — La présence d'impuretés étant de beaucoup la plus grave cause d'erreur dans les mesures d'absorption, j'ai considéré comme indispensable de faire une étude systématique très serrée des procédés de préparation et de purification. La méthode spectrographique elle-même, grâce à son extrême sensibilité, m'a permis de contrôler à chaque instant la fidélité des résultats. Les spectres des solutions, obtenus dans les mêmes conditions d'épaisseur, de concentration et de température, ont été analysés au microphotomètre et les enregistrements comparés entre eux.

Cette étude a montré la nécessité pour obtenir des résultats réguliers, d'effectuer toutes les opérations chimiques dans des appareils ou récipients de pyrex (¹) préalablement brossés, lavés au mélange sulfo-chromique chaud, rincés plusieurs fois à l'eau bi-distillée, puis à l'eau pure (préparée comme il sera indiqué plus loin). Les diverses parties des appareils doivent être raccordées par des rodages sans interposition d'aucun lubrifiant. Les bouchons et les tubes de caoutchouc sont à proscrire, même s'ils ont été mis à bouillir dans l'acide concentré (98) : on risque d'introduire des traces d'impuretés très absorbantes.

B. **Eau.** — J'ai suivi la méthode indiquée autrefois par HULETT (99) et recommandée par plusieurs auteurs (100, 101, 102).

(¹) Sauf cependant dans le cas des solutions alcalines (ammoniacque).

L'eau distillée du commerce est redistillée sur le permanganate de potassium en présence d'acide sulfurique, pour détruire les matières organiques, puis distillée de nouveau sur la baryte pour chasser le gaz carbonique, enfin distillée une troisième fois sans addition d'aucune substance ; les 300 premiers cm^3 environ étant rejetés à chaque opération. Il est nécessaire de conduire lentement ces distillations (30 gouttes environ par minute) et recommandable de chauffer électriquement l'appareil afin d'éviter tout dégagement de gaz carbonique dans le laboratoire.

J'ai mesuré la conductibilité électrique de l'eau ainsi traitée : elle est égale à $0,48 \times 10^{-6} \frac{1}{\text{ohm}} / \text{cm.}$ à 17° . Celle de l'eau la plus pure qu'il soit possible de conserver est $0,7 \times 10^{-6} \frac{1}{\text{ohm}} / \text{cm.}$ à 18° (103).

La purification apparaît comme suffisante d'autant que ce liquide doit être ensuite manipulé. RIMATTEI (104) a montré que le transvasement n'altère pas sensiblement la conductibilité de l'eau ; celle-ci est modifiée au contraire, si on expose le liquide à l'air libre. L'eau est conservée dans des flacons de pyrex complètement remplis et bouchés à l'émeri. L'expérience montre que, dans ces conditions, la transparence demeure constante alors qu'il n'en est pas ainsi avec n'importe quel verre.

L'eau pure, absorbante dans l'infra-rouge (11), est transparente dans l'ultra-violet. Son spectre d'absorption et celui du quartz dans cette région ont été très bien étudiés et comparés jusqu'à $1860 \text{ \AA}$ par TSUKAMOTO (69). J'ai constaté qu'il n'existe, au moins pour toute longueur d'onde supérieure à $1990 \text{ \AA}$, aucune différence sensible entre la transparence d'un disque de quartz cristallisé et celui d'un disque semblable de silice fondue de bonne qualité. De plus, la transparence du quartz (sous une épaisseur de $1,44 \text{ cm.}$) est indépendante de la température entre $+ 20^\circ \text{C.}$

et $+200^{\circ}$ C. Il en est de même de l'eau pure (sous 6 cm.) entre -4° et $+95^{\circ}$ C.

C. Acide chlorhydrique. — J'ai examiné les spectres d'absorption de plusieurs solutions d'acide chlorhydrique « pur » du commerce ramenées à la concentration de 10 molécules par litre, sous la même épaisseur et à la température du laboratoire. Les résultats présentent des irrégularités parfois considérables (cliché 1, pl. I). Il m'est arrivé de trouver des différences non seulement entre les spectres des solutions provenant de plusieurs usines, mais encore entre les spectres de solutions contenues dans deux flacons achetés le même jour chez le même fournisseur. Il faut attribuer ces variations à plusieurs causes :

1^o Des restes d'impuretés classiques qui subsistent dans l'acide « pur » commercial. Certaines sont très absorbantes (chlorure ferrique, anhydride arsénieux, chlore libre, brome, iode...).

2^o Des impuretés de natures variées introduites accidentellement au cours des manipulations industrielles ou provenant de l'attaque des récipients.

On doit reconnaître qu'il est vraiment difficile et même pratiquement impossible à un fabricant, de garantir la pureté spectroscopique d'un produit préparé en grande quantité dans les conditions habituelles. Quoi qu'il en soit, cette étude préliminaire n'a pas été inutile : elle a montré la nécessité de mettre au point, au laboratoire, des méthodes de préparation et de purification donnant des résultats constants et reproductibles.

V. HENRI et N. DEMASSIEUX (105) ont attribué à la présence de traces de brome les différences constatées entre les spectres d'absorption des acides chlorhydriques commerciaux et celui de l'acide obtenu au laboratoire en traitant par l'acide sulfurique concentré le chlorure de baryum recristal-

lisé plusieurs fois. Il se formerait une combinaison très absorbante entre ClH et Br .

En collaboration avec M. E. DARMOIS, j'ai effectué, à ce propos, un ensemble de recherches qui ont été exposées ailleurs (106). J'indiquerai seulement ici les résultats permettant de trancher la question de l'apparence du spectre de l'acide chlorhydrique souillé de traces de brome.

Nous avons ajouté systématiquement du brome ⁽¹⁾ (0 gr. 01 par litre ou moins), dans une solution d'acide chlorhydrique pur, obtenu par le procédé indiqué plus loin. En photographiant immédiatement le spectre, on y trouve une bande d'absorption dont le maximum est situé à 2300 Å environ. Nous avons proposé de l'attribuer à l'ion complexe $(\text{ClBr}^2)^-$. Ce serait la bande de l'ion Cl^- , dont le maximum est situé à 1700 Å, déplacée vers le spectre visible. Si la solution est faite depuis quelque temps, et particulièrement si elle a été conservée à la lumière, même diffuse, la bande d'absorption disparaît et il ne subsiste qu'une augmentation générale de l'absorption ultra-violette semblable à celle observée par les auteurs précités ⁽²⁾.

Nous avons répété des expériences analogues en introduisant du chlore et de l'iode dans de l'acide chlorhydrique et des solutions aqueuses de chlorure, de bromure et d'iodure de potassium ⁽³⁾. Les résultats tout à fait semblables aux précédents, s'interprètent de la même manière.

D'autre part, s'il est possible que les acides commerciaux

⁽¹⁾ Ce brome qui avait été redistillé au laboratoire de l'E.N.S. m'a été obligeamment fourni par M. L. BLOCH à qui j'adresse mes sincères remerciements.

⁽²⁾ Mlle RIEUMAJOU (107) reprenant ce sujet a trouvé directement la formule du complexe et a étudié la stabilité de celui-ci par la méthode des variations continues de JOB ⁽³⁾.

⁽³⁾ Les sels ont été purifiés par cristallisation troublée de leurs solutions saturées dans l'eau pure. Cette méthode est suffisante dans ce cas particulier où il s'agit seulement de l'observation qualitative d'un gros phénomène.

contiennent du brome, il est certain qu'ils renferment tous du chlorure ferrique. Nous en avons ajouté des doses minimales dans des solutions d'acide pur : l'absorption est considérablement augmentée. Nous pouvons affirmer que le chlorure ferrique est une impureté des plus absorbantes dont la présence suffirait même seule à expliquer les différences signalées au début de ce paragraphe.

J'ai adopté (108) les deux modes suivants de préparation, à partir de produits commerciaux aussi purs que possible.

1° Chasser le gaz de sa solution aqueuse en y ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré (On chauffe légèrement à la fin).

2° Traiter à chaud le chlorure de sodium fondu par l'acide sulfurique concentré.

Le gaz chlorhydrique est dissous dans l'eau pure. Le montage des appareils est classique.

Les spectres obtenus à travers une même épaisseur de solution, à égalité de concentration et de température, présentent dans l'ultra-violet lointain des différences supérieures aux erreurs expérimentales. Ces écarts existent quel que soit le nombre de laveurs et varient selon l'origine des produits ou le procédé de préparation. Ils ne peuvent être attribués qu'à l'entraînement de traces d'impuretés.

Afin de les éliminer, j'ai procédé ainsi : à la sortie de l'appareil producteur, le gaz traverse un laveur contenant de l'acide sulfurique concentré (permettant de suivre la vitesse du dégagement), puis il arrive dans un piège, plongé dans l'air liquide, où il se solidifie. Une soupape à mercure est ménagée en cas d'obstruction. Après quelque temps, on retire le piège de l'air liquide. Il se réchauffe, le gaz chlorhydrique solidifié fond et du gaz se dégage. On laisse échapper au dehors les premières parties, puis le piège est raccordé à un laveur contenant de l'eau pure, par l'intermédiaire d'un flacon vide destiné à recueillir l'eau si une aspiration brusque venait à se produire. Le laveur est entouré de glace, le tube amenant

le gaz est élargi à l'extrémité et plonge à peine dans l'eau. La dissolution s'effectue très régulièrement. On évite de distiller les dernières parties du gaz liquéfié ⁽¹⁾.

Les solutions d'acide chlorhydrique purifié par cette méthode, placées dans les mêmes conditions d'épaisseur, de concentration et de température, ont des spectres d'absorption identiques (cliché 2, pl. I).

Dosage. — J'ai préparé des solutions dont les concentrations sont échelonnées entre 0,01 mol. par litre et la saturation à la température du laboratoire. Les dosages ont été effectués par les méthodes usuelles d'analyse volumétrique au moyen de solutions fraîches de soude, de titre choisi selon la concentration à évaluer. L'indicateur était la phtaléine du phénol. Les précautions à observer sont très complètement exposées dans le manuel d'analyse quantitative de TREADWELL (1919) et plus récemment, dans l'ouvrage de MATHIEU (1934) ⁽²⁾.

D. Chlorures. — J'ai étudié les principaux chlorures alcalins et alcalino-terreux. Je me suis procuré divers échantillons des sels les plus communs et j'ai examiné les spectres d'absorption de leurs solutions aqueuses saturées, sous la même épaisseur, à la température du laboratoire. J'ai eu l'occasion de constater au cours de ces essais, des différences de pureté du même ordre de grandeur que celles précédemment signalées pour l'acide chlorhydrique; on peut les attribuer à des causes analogues.

J'ai donc entrepris (114) la purification et parfois la préparation de ces différents sels. Il va sans dire que les matières premières ont toujours été choisies parmi les meilleurs produits commerciaux, sélectionnés spectroscopiquement.

La méthode adoptée doit, tout en présentant les garanties

⁽¹⁾ Ce procédé a d'ailleurs été utilisé par d'autres expérimentateurs dans des travaux sur la détermination de la densité du gaz chlorhydrique (109, 110, 111) de ses constantes critiques (112) et de la masse atomique du chlore (113).

⁽²⁾ MASSON et Cie (éditeurs).

exigées, mettre en jeu un petit nombre de corps intermédiaires eux-mêmes faciles à purifier, comporter le minimum de manipulations au cours desquelles des impuretés pourraient accidentellement s'introduire, et avoir un rendement suffisant. Je n'insiste pas sur la nécessité trop évidente de travailler avec le plus grand soin, selon toutes les règles d'usage en chimie analytique.

D'autre part, on ne doit pas se contenter de préparer une seule fois le corps à étudier et d'enregistrer tels quels les résultats. Ceux-ci ne méritent d'être pris en considération que s'ils ont été trouvés identiques, dans les mêmes conditions (aux erreurs d'expérience près) pour une série de solutions préparées à plusieurs jours d'intervalle. Les essais sont nécessairement de longue durée mais, étant donné le grand nombre de causes d'erreur dans cette sorte de travaux, toutes les précautions précédentes me paraissent indispensables afin de pouvoir conclure avec certitude.

Chlorures de : sodium, potassium, ammonium, strontium, baryum. — La première méthode qu'il est naturel d'essayer est la cristallisation fractionnée. Outre qu'elle est difficile à appliquer, dans certains cas (ClNa), elle ne donne pas, en général, d'excellents résultats, même si on essore les cristaux et si on recommence plusieurs fois l'opération. La réussite est d'autant moins bonne que les cristaux sont plus volumineux : de l'eau-mère impure est sans doute retenue en quantité importante.

Un excellent procédé est le suivant : on prépare d'abord une solution saturée à froid dans l'eau pure du sel commercial, puis dans cette solution filtrée, on ajoute de l'acide chlorhydrique très concentré ⁽¹⁾ : le sel précipite sous forme de micro-cristaux ⁽²⁾. Ils sont essorés à la trompe, dans un entonnoir

(1) Certains auteurs ont fait barboter le gaz chlorhydrique dans la solution du chlorure (112).

(2) Les conditions de précipitation ont été étudiées par ENGEL (115).

de BÜCHNER à bord rodé, muni d'un couvercle, lavés avec un peu d'eau pure et de nouveau essorés dans le vide. Pour éliminer l'acide retenu par adsorption, on introduit les cristaux dans un creuset de platine chauffé au four électrique à résistance, en évitant une trop grande élévation de température afin de ne pas décomposer les sels (116). Après quelque temps, on retire le creuset, on le laisse refroidir dans un dessiccateur et on pulvérise le sel dans un mortier de pyrex. Ces opérations sont renouvelées jusqu'à disparition de toute trace d'acide. Enfin, le sel est dissous dans l'eau pure.

Remarque I. — On peut également produire la précipitation par l'alcool redistillé. Le mode opératoire et les résultats sont identiques. Il semble bien que l'essentiel est d'obtenir de très petits cristaux à l'aide d'un corps purifié et facile à éliminer ensuite complètement.

Remarque II. — J'ai eu l'occasion, comme on le verra plus loin, d'utiliser de l'ammoniaque pure. Il m'a paru intéressant de préparer une solution saturée de chlorure d'ammonium à partir d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque, et de comparer, dans les mêmes conditions, son spectre à celui d'une solution obtenue par la méthode précédente : je n'ai constaté pratiquement aucune différence.

Chlorures de : lithium, magnésium, calcium. — Ces chlorures sont solubles dans l'acide chlorhydrique et dans l'alcool. Le meilleur moyen est de passer par l'intermédiaire du carbonate que l'on traite ensuite par l'acide chlorhydrique pur. On est donc ramené à la préparation ou à la purification des carbonates. La technique est différente selon le carbonate considéré.

Chlorure de lithium. — Un excès de carbonate de lithium est maintenu en suspension dans l'eau bi-distillée par un courant assez rapide de gaz carbonique : une partie est transformée en bicarbonate soluble. Le liquide filtré est porté à l'ébullition pour chasser le gaz carbonique : le

carbonate de lithium précipite à l'état microcristallin. Il est essoré, lavé à plusieurs reprises à l'eau bi-distillée, puis à l'eau pure, essoré chaque fois et séché dans le vide puis traité avec précaution par l'acide chlorhydrique pur en chauffant légèrement à la fin et en présence d'un excès de carbonate. La solution filtrée est ensuite concentrée.

Chlorure de magnésium. — La même technique est applicable, car le bicarbonate de magnésium est, comme celui de lithium, soluble dans l'eau. J'ai pu également préparer le chlorure de magnésium par l'action directe de l'acide sur le métal ⁽¹⁾. Les deux méthodes conduisent au même résultat.

Chlorure de calcium. — J'ai préparé le carbonate de calcium sous la forme d'une poudre cristalline, en versant peu à peu une solution chaude de nitrate de calcium dans un grand excès d'une solution de carbonate d'ammonium maintenue à l'ébullition.

Le nitrate de calcium avait été purifié, en le chauffant dans un creuset de platine au four électrique à résistance : les traces de nitrates de fer, manganèse, aluminium et magnésium qui peuvent exister, sont ainsi transformées en oxydes insolubles. On reprend par l'eau et on filtre, la liqueur contient le nitrate de calcium et peut-être quelques traces de nitrate de magnésium.

Le carbonate d'ammonium avait été obtenu cristallisé en faisant passer pendant longtemps un courant d'anhydride carbonique dans une solution aqueuse saturée, maintenue à 0°, de gaz ammoniac purifié par liquéfaction. Les cristaux essorés à la trompe ont été dissous dans l'eau bi-distillée. Exceptionnellement, il est bon d'utiliser, pour ces opérations, des récipients en verre anticalcin « 202 ». Lorsqu'on mélange les solutions de nitrate de calcium et de carbonate d'ammo-

(1) M. CHAUDRON a eu l'amabilité de me procurer, en vue de ces recherches, du magnésium distillé très pur. Je lui adresse mes sincères remerciements.

nium, le carbonate de calcium précipite seul (le carbonate de magnésium étant soluble dans le carbonate d'ammonium).

Ce précipité, lavé à l'eau bi-distillée bouillante, essoré, séché, est traité par l'acide chlorhydrique exactement dans les mêmes conditions que les carbonates de lithium et de magnésium. Enfin, la solution de chlorure de calcium, soigneusement filtrée, est concentrée.

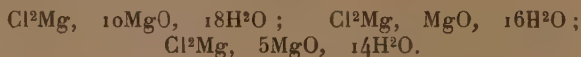
Remarque I. — On obtient des résultats tout différents en partant de la chaux au lieu du carbonate de calcium.

J'ai préparé de la chaux pure par la méthode classique : on ajoute à une solution de nitrâte de calcium (purifié comme il a été indiqué plus haut), portée à l'ébullition, une solution d'acide oxalique (purifié par plusieurs recristallisations troublées). L'oxalate de calcium précipité, essoré et séché, est calciné au rouge dans le creuset de platine au four à résistance. Il se transforme en chaux qu'on attaque par l'acide chlorhydrique pur.

Dans les mêmes conditions d'épaisseur, de concentration et de température, la solution obtenue est nettement moins transparente que celle de chlorure de calcium préparée par la méthode décrite plus haut. La différence doit s'expliquer ainsi : En solution concentrée, le chlorure de calcium donne, au contact de la chaux, des oxychlorures signalés par les auteurs qui ont étudié le système $\text{Cl}^2\text{Ca} - \text{CaO} - \text{H}^2\text{O}$: SCHREINEMAKERS et FIGÉE (117), MILIKAN (118), O'CONNOR (119).

Il est probable que ces corps sont plus absorbants que le chlorure de calcium pur ⁽¹⁾.

(1) De même KRAUSE (120), ANDRÉ (121) et BENDER (122) ont montré que le chlorure de magnésium donne, avec la magnésie, des composés, d'ailleurs mal définis, auxquels ces auteurs attribuent respectivement les formules :



Remarque II. — Quand on attaque les carbonates par l'acide chlorhydrique, il est nécessaire d'opérer en présence d'un excès de carbonate, afin d'éliminer, s'il en restait encore, les dernières traces de fer. On sait, en effet, que les ions Fe^{+++} s'hydrolysent fortement :



Il se forme des ions H^+ et des ions complexes dont la composition dépend de la concentration et de la température. Si nous éliminons l'acide libre, par addition d'un carbonate, l'équilibre est rompu, l'hydrolyse se poursuit et il se forme finalement de l'hydroxyde insoluble.



Les carbonates neutralisent les ions H^+ mis en liberté par suite de l'hydrolyse ⁽¹⁾.

Essais sur le chlorure de glucinium. — Le carbonate neutre $\text{CO}_3\text{Be}, 4\text{H}_2\text{O}$, a été préparé par Klatzo (123) en faisant passer pendant 36 heures, un courant de gaz carbonique dans une suspension aqueuse d'hydroxyde, filtrant et concentrant, dans une atmosphère de gaz carbonique, en présence d'acide sulfurique. La méthode a un rendement insignifiant.

J'ai utilisé le procédé de COPAUX : Le composé du glucinium le plus pur industriellement est le sulfate. Ce corps a d'abord été purifié par une série de cristallisations troublées ⁽²⁾ et les cristaux essorés dans le vide, puis dissous dans l'eau bi-distillée. En ajoutant peu à peu, dans une solution de ce sel, maintenue à l'ébullition, de l'ammoniaque pure, on obtient la glucine sous forme d'un précipité micro-

⁽¹⁾ D'après TREADWELL. Analyse quantitative (2^e éd.).

⁽²⁾ Comme pour l'acide oxalique, il n'existe guère d'autre méthode simple. On cherche à obtenir les cristaux les plus petits possibles.

cristallin ; celui-ci, lavé et essoré, est dissous à froid dans une solution aqueuse saturée de carbonate d'ammonium. La liqueur filtrée, portée à l'ébullition, laisse déposer des cristaux de carbonate basique de glucinium auquel DEBRAY (124) attribue la formule $\text{CO}^3\text{Be}, 2\text{BeO}, 5\text{H}^2\text{O}$ (1). Ils sont lavés, essorés dans le vide et attaqués par l'acide chlorhydrique pur.

La transparence de la solution obtenue est très inférieure à celle des précédentes et fonction du temps. Il est naturel de penser à la formation de complexes, chlorures acides et oxychlorures.

On a préparé du chlorure de glucinium anhydre (127), qu'on pourrait essayer de dissoudre dans l'eau, mais la pureté spectroscopique de ce corps n'est pas certaine. Étant donné ce que l'on sait de la chimie des composés du glucinium, on peut dire que le chlorure de ce métal n'existe sans doute pas à l'état pur en solution aqueuse ; l'hydrolyse doit favoriser l'existence d'un mélange compliqué dont l'état d'équilibre dépend des conditions expérimentales. On peut prévoir qu'il en sera de même pour les solutions de chlorure d'aluminium et de chlorure ferrique encore plus hydrolysables que le chlorure de glucinium.

Dosage. — Les concentrations ont été déterminées par la méthode de CHARPENTIER-WOLHARD, dont le principe est le suivant : On traite à chaud un volume connu de la solution par un excès d'une liqueur titrée de nitrate d'argent. Après refroidissement, on dose cet excès à l'aide d'une solution titrée de sulfocyanure d'ammonium. L'indicateur est l'alun de fer et d'ammonium en solution saturée à froid et addi-

(1) PARSONS (125) a montré que la composition du carbonate basique varie au cours de sa précipitation. Au début de l'ébullition, les parties séparées seraient plus riches en anhydride carbonique qu'à la fin.

TABOURY (126) a même montré qu'il y avait de l'ammoniaque retenue.

tionnée de quelques gouttes d'acide nitrique pur. Tous les détails utiles pour la mise en œuvre de ces opérations analytiques se trouvent dans les ouvrages déjà cités de TREADWELL et de MATHIEU.

DEUXIÈME PARTIE

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

CHAPITRE PREMIER

Solutions chlorhydriques.

Gaz chlorhydrique liquéfié.

A. Généralités. — L'expérience montre que le coefficient d'extinction des solutions d'un corps pur est fonction du solvant, de la longueur d'onde, de la concentration et de la température. La concentration dépend d'ailleurs elle-même de la température.

Nous avons vu plus haut comment l'étude des clichés au microphotomètre permettait de déterminer les coefficients d'extinction $k_1, k_2, k_3, \dots$ d'un corps dissous, pour une série de longueurs d'onde $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$, un certain nombre de concentrations $c_1, c_2, c_3, \dots$ (mesurées au voisinage de 20°) et diverses températures $t_1, t_2, t_3, \dots$. Le nombre de ces variables complique l'étude des phénomènes et l'expression des résultats. En vue de rendre possible leur comparaison, dans des conditions bien déterminées, et par suite, l'interprétation des faits, j'ai appliqué la méthode suivante :

1° On construit, pour chaque longueur d'onde et chaque concentration, les courbes $k = f(t)$.

Elles permettent de déterminer k à des températures remarquables ; j'ai choisi $20^\circ, 40^\circ, 60^\circ, 70^\circ, 80^\circ, 90^\circ$ ⁽¹⁾.

(1) L'effet étant surtout marqué pour les températures élevées.

2° A l'aide des tables donnant la densité des solutions en fonction de la température ⁽¹⁾ on calcule les valeurs des concentrations :

$$c_1', c_2', c_3', \dots \text{ à } 40^\circ; c_1'', c_2'', c_3'', \dots \text{ à } 60^\circ; \\ c_1, c_2, c_3, \dots \text{ à } 70^\circ, \dots, \text{ etc.}$$

3° On peut alors construire, pour chacune de ces températures, les courbes $k = f(c)$ correspondant aux longueurs d'onde $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$. A l'aide de ces graphiques, on détermine k pour toute concentration aux températures choisies.

B. Solutions aqueuses. — La région spectrale explorée s'étend de 2 816 à 1 990 Å.

a) *Coefficient d'extinction*. — Le tableau I donne ses valeurs pour diverses longueurs d'onde, concentrations et températures.

⁽¹⁾ *International Critical tables* (Vol. III, pp. 54 et sq.).

TABLEAU I
Acide chlorhydrique. Coefficients d'extinction.

Concentra- tions	Longueurs d'onde (Å)													
	2 816	2 632	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230	2 200	2 170	2 140	2 110
14 mol./lit.	0,009	0,011	0,012	0,013	0,014	0,015	0,016	0,018	0,022	0,025	0,026	0,024	0,020	0,015
13	0,010	0,012	0,015	0,016	0,017	0,019	0,020	0,025	0,032	0,046	0,070	0,100	0,160	0,215
12	0,011	0,013	0,016	0,018	0,020	0,023	0,025	0,030	0,038	0,055	0,078	0,115	0,170	0,225
11	0,012	0,014	0,018	0,020	0,023	0,026	0,030	0,035	0,044	0,062	0,086	0,125	0,176	0,235
10	0,013	0,015	0,019	0,022	0,024	0,028	0,032	0,040	0,049	0,069	0,090	0,130	0,185	0,240
9	0,013	0,015	0,019	0,022	0,025	0,029	0,035	0,042	0,050	0,071	0,091	0,131	0,187	0,240
8	0,013	0,015	0,019	0,022	0,025	0,029	0,035	0,041	0,051	0,071	0,091	0,130	0,186	0,240
7	0,012	0,014	0,018	0,021	0,024	0,029	0,034	0,040	0,050	0,069	0,090	0,126	0,180	0,235
6	0,011	0,013	0,017	0,021	0,023	0,027	0,032	0,038	0,048	0,066	0,085	0,116	0,167	0,220
5	0,010	0,012	0,016	0,019	0,023	0,026	0,030	0,036	0,045	0,060	0,079	0,106	0,150	0,200
4	0,008	0,011	0,015	0,017	0,020	0,024	0,028	0,033	0,040	0,055	0,070	0,095	0,133	0,180
3	0,007	0,010	0,013	0,015	0,018	0,021	0,024	0,029	0,035	0,047	0,060	0,081	0,112	0,150
2	0,006	0,008	0,011	0,013	0,015	0,017	0,020	0,024	0,028	0,038	0,050	0,066	0,090	0,120
1	0,004	0,006	0,008	0,009	0,011	0,012	0,014	0,017	0,020	0,028	0,036	0,045	0,060	0,080
0,5	0,003	0,005	0,005	0,007	0,008	0,009	0,011	0,013	0,016	0,021	0,028	0,035	0,045	0,060
0,1	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,011	0,013	0,018	0,022	0,027	0,034	0,044
0,01	0,002	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,009	0,011	0,014	0,018	0,022	0,026	0,031

température 20° C

TABLEAU I (suite).
Acide chlorhydrique. Coefficients d'extinction.

Concentra- tions		Longueurs d'onde (Å)										temperature 40° C
2 816	2 632	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230	2 200	2 170	
12 mol./lit	0,012	0,014	0,018	0,020	0,022	0,026	0,030	0,035	0,046	0,066	0,095	0,190
11	0,013	0,016	0,020	0,022	0,025	0,029	0,034	0,040	0,050	0,074	0,104	0,199
10	0,014	0,016	0,022	0,024	0,026	0,031	0,037	0,044	0,055	0,080	0,110	0,202
9	0,014	0,016	0,022	0,024	0,028	0,033	0,039	0,046	0,058	0,081	0,112	0,203
8	0,014	0,016	0,021	0,024	0,028	0,033	0,039	0,046	0,058	0,080	0,111	0,201
7	0,014	0,016	0,021	0,024	0,028	0,033	0,039	0,045	0,057	0,077	0,108	0,193
6	0,012	0,015	0,020	0,022	0,027	0,031	0,037	0,043	0,054	0,072	0,103	0,180
5	0,012	0,014	0,018	0,021	0,025	0,030	0,035	0,040	0,050	0,066	0,094	0,161
4	0,010	0,012	0,017	0,019	0,023	0,027	0,032	0,037	0,045	0,060	0,084	0,140
3	0,009	0,011	0,015	0,017	0,020	0,024	0,028	0,033	0,039	0,052	0,073	0,118
2	0,007	0,009	0,012	0,014	0,017	0,020	0,023	0,027	0,032	0,042	0,060	0,093
1	0,005	0,007	0,009	0,010	0,012	0,014	0,016	0,019	0,023	0,030	0,044	0,062
0,50	0,004	0,005	0,007	0,008	0,009	0,010	0,012	0,015	0,018	0,024	0,033	0,047
0,1	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,010	0,012	0,014	0,020	0,025	0,035
0,01	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,010	0,012	0,015	0,020	0,028

TABLEAU I (suite).
Acide chlorhydrique. Coefficients d'extinction.

Concentra- tions	Longueurs d'onde ($\text{\AA}$)											
	2 816	2 632	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230	2 200	2 170
11 mol./lit.	0,015	0,017	0,022	0,024	0,028	0,033	0,038	0,048	0,060	0,094	0,158	0,330
10	0,016	0,018	0,024	0,026	0,030	0,035	0,041	0,050	0,065	0,100	0,161	0,334
9	0,016	0,019	0,024	0,027	0,031	0,037	0,043	0,053	0,067	0,103	0,163	0,336
8	0,016	0,018	0,024	0,027	0,032	0,037	0,044	0,053	0,068	0,104	0,162	0,330
7	0,015	0,018	0,024	0,026	0,032	0,037	0,043	0,052	0,067	0,100	0,156	0,315
6	0,014	0,017	0,022	0,025	0,030	0,036	0,042	0,050	0,064	0,094	0,145	0,294
5	0,013	0,016	0,021	0,024	0,028	0,033	0,039	0,046	0,059	0,086	0,131	0,264
4	0,012	0,014	0,019	0,022	0,026	0,031	0,036	0,041	0,053	0,076	0,117	0,233
3	0,010	0,012	0,016	0,018	0,023	0,027	0,031	0,036	0,046	0,066	0,098	0,193
2	0,008	0,010	0,014	0,016	0,018	0,022	0,025	0,030	0,038	0,054	0,080	0,152
1	0,006	0,008	0,010	0,011	0,013	0,016	0,018	0,021	0,027	0,039	0,055	0,100
0,5	0,005	0,006	0,008	0,009	0,011	0,012	0,014	0,017	0,021	0,030	0,042	0,070
0,10	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,011	0,014	0,016	0,024	0,031	0,050
0,01	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,011	0,013	0,019	0,025	0,043

température 60° C

température 60° C

TABLEAU I (suite).

Acide chlorhydrique. Coefficients d'extinction.

Concentra- tions	Longueurs d'onde (Å)									
	2 816	2 632	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230
10 mol./lit.										
9	0,017	0,020	0,025	0,028	0,032	0,038	0,044	0,056	0,075	0,120
8	0,017	0,021	0,026	0,029	0,033	0,039	0,046	0,058	0,077	0,124
7	0,017	0,021	0,025	0,029	0,033	0,039	0,046	0,059	0,078	0,125
6	0,016	0,020	0,025	0,029	0,033	0,039	0,046	0,057	0,076	0,122
5	0,016	0,019	0,024	0,028	0,032	0,037	0,044	0,054	0,071	0,113
4	0,015	0,018	0,022	0,026	0,030	0,036	0,042	0,050	0,066	0,103
3	0,014	0,016	0,020	0,023	0,027	0,032	0,037	0,045	0,060	0,090
2	0,012	0,014	0,018	0,020	0,024	0,028	0,033	0,040	0,051	0,078
1	0,010	0,012	0,015	0,017	0,020	0,024	0,027	0,032	0,042	0,063
0,5	0,007	0,009	0,011	0,012	0,014	0,017	0,020	0,023	0,030	0,044
0,1	0,005	0,005	0,008	0,010	0,012	0,013	0,015	0,019	0,024	0,034
0,1	0,004	0,005	0,006	0,007	0,009	0,011	0,013	0,016	0,018	0,027
0,01	0,003	0,004	0,005	0,005	0,007	0,008	0,010	0,012	0,015	0,021

température 70° C

TABLEAU I (suite).
Acide chlorhydrique. Coefficients d'extinction.

Concentra- tions	Longueurs d'onde (Å)										
	2 816	2 632	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230	2 200
10 mol./lit.	0,019	0,022	0,026	0,029	0,033	0,039	0,047	0,062	0,086	0,151	0,278
9	0,020	0,023	0,027	0,030	0,034	0,041	0,049	0,064	0,088	0,155	0,279
8	0,019	0,023	0,027	0,030	0,036	0,041	0,050	0,065	0,088	0,155	0,275
7	0,019	0,022	0,026	0,030	0,034	0,041	0,049	0,063	0,086	0,149	0,264
6	0,018	0,021	0,025	0,028	0,033	0,039	0,048	0,060	0,081	0,140	0,245
5	0,017	0,020	0,023	0,027	0,031	0,037	0,045	0,055	0,075	0,126	0,220
4	0,015	0,017	0,021	0,024	0,028	0,034	0,041	0,050	0,068	0,111	0,193
3	0,013	0,016	0,019	0,022	0,025	0,030	0,036	0,045	0,059	0,095	0,164
2	0,011	0,013	0,016	0,018	0,021	0,025	0,029	0,036	0,048	0,076	0,128
1	0,008	0,010	0,012	0,014	0,015	0,018	0,021	0,026	0,035	0,052	0,086
0,5	0,005	0,007	0,009	0,011	0,013	0,014	0,016	0,021	0,027	0,039	0,063
0,1	0,004	0,005	0,007	0,008	0,010	0,012	0,014	0,017	0,021	0,030	0,045
0,01	0,003	0,004	0,006	0,007	0,008	0,009	0,011	0,013	0,017	0,024	0,035

temperature 80° C

température 80° C

TABLEAU I (fin).

Acide chlorhydrique. Coefficients d'extinction.

Concentrations	Longueurs d'onde (Å)									
	2 816	2 632	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230
mol./lit.										
9	0,022	0 025	0,028	0,032	0,036	0 043	0,053	0,072	0,099	0,199
8	0,022	0,025	0,029	0,032	0,037	0,043	0,054	0,072	0,100	0,198
7	0,021	0,025	0,028	0,032	0,037	0,043	0,053	0,070	0 098	0,188
6	0,021	0,023	0 027	0,031	0,036	0,042	0,051	0,066	0,093	0,174
5	0,019	0 023	0,025	0,029	0,033	0,039	0,048	0,061	0,086	0,156
4	0,018	0,020	0,023	0,026	0,030	0,036	0,044	0,056	0,079	0,139
3	0,015	0,018	0,021	0,023	0,027	0,031	0,038	0,048	0,068	0,117
2	0,012	0,014	0,017	0,019	0,022	0,026	0,031	0,040	0,056	0,092
1	0,009	0,011	0 013	0,015	0,017	0 019	0,023	0,029	0,040	0,062
0,5	0,006	0,008	0,010	0,012	0,014	0,016	0,018	0,023	0,031	0,045
0,1	0,005	0,006	0,008	0,009	0,011	0,013	0,016	0,019	0,024	0,034
0,01	0,003	0,004	0,006	0,007	0,008	0,010	0,012	0,015	0,019	0,028

température 90° C

Conclusions. — 1° *Variations en fonction de la longueur d'onde.* — A toute température, pour chaque concentration, le coefficient d'extinction augmente régulièrement quand la longueur d'onde diminue⁽¹⁾. Son accroissement, faible dans l'ultra-violet moyen, devient rapidement considérable quand on atteint l'ultra-violet extrême : les spectres sont brusquement interrompus, du côté des petites longueurs d'onde (108) (clichés 3 et 4, pl. I).

Ces considérations sont illustrées par les graphiques suivants (fig. 2, 3, 4).

Nous observons sans doute ici le bord abrupt d'une large bande dont il serait intéressant de rechercher l'autre extré-

⁽¹⁾ Toutefois, en utilisant des épaisseurs suffisantes et des poses de courte durée, Mlle TOURNAIRE (128) a décelé vers 2 700 Å une très faible bande dont l'intensité augmente avec le temps. Elle serait causée par la présence d'une petite quantité d'ions Cl³⁻.

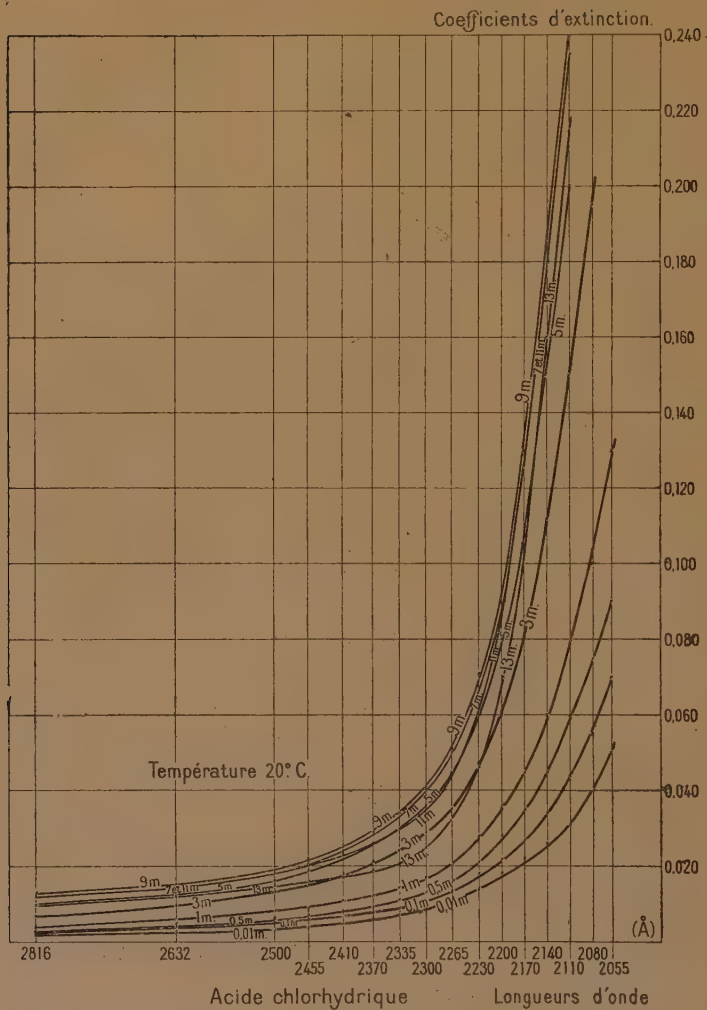


Fig. 2.

mité dans la région de SCHUMANN. On verrait en particulier si la variation de k en fonction de λ , y est moins rapide, conformément à la théorie électromagnétique classique. On pourrait fixer la longueur d'onde du maximum, la valeur

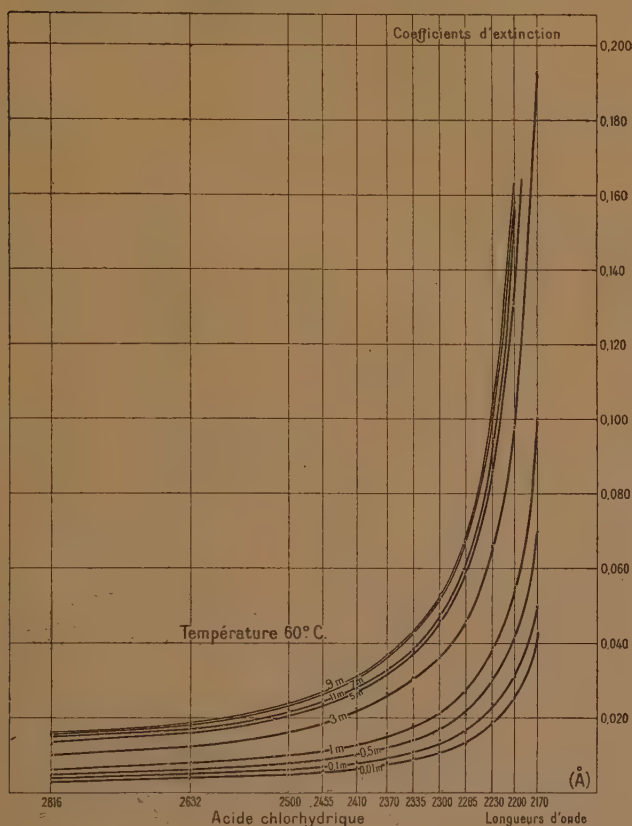


Fig. 3.

correspondante de k et la « largeur » de la bande⁽¹⁾ pour une concentration et une température données.

2° *Influence de la concentration.* — A toute température, pour une longueur d'onde donnée, le coefficient d'extinction croît avec la concentration dans le cas des solutions étendues, mais passe par un maximum particulièrement net dans

(1) On appelle largeur d'une bande d'absorption, la différence des abscisses correspondant aux points où le coefficient d'extinction a une valeur égale à la moitié du coefficient d'extinction maximum.

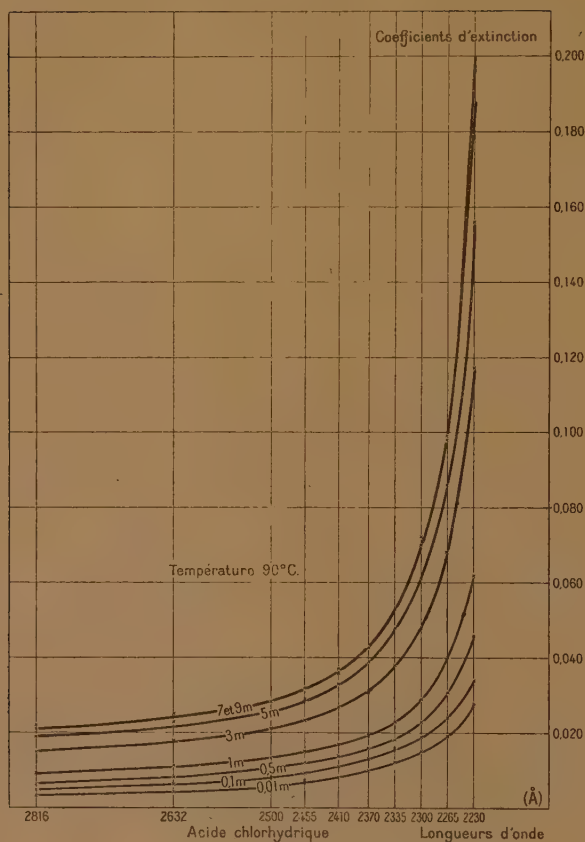


Fig. 4

l'ultra-violet lointain pour une concentration de 8,5 mol. par litre environ (cliché 3, pl. I). Ce résultat établit nettement que la loi de BEER ne s'applique pas aux solutions d'acide chlorhydrique (¹).

On a reproduit (fig. 5, 6, 7) quelques réseaux de courbes $k = f(c)$.

Il est intéressant de remarquer la rapidité avec laquelle croît le coefficient d'extinction, même pour de faibles con-

(¹) K. SCHAEFER (129) a constaté l'existence du même phénomène dans les solutions concentrées d'acide nitrique.

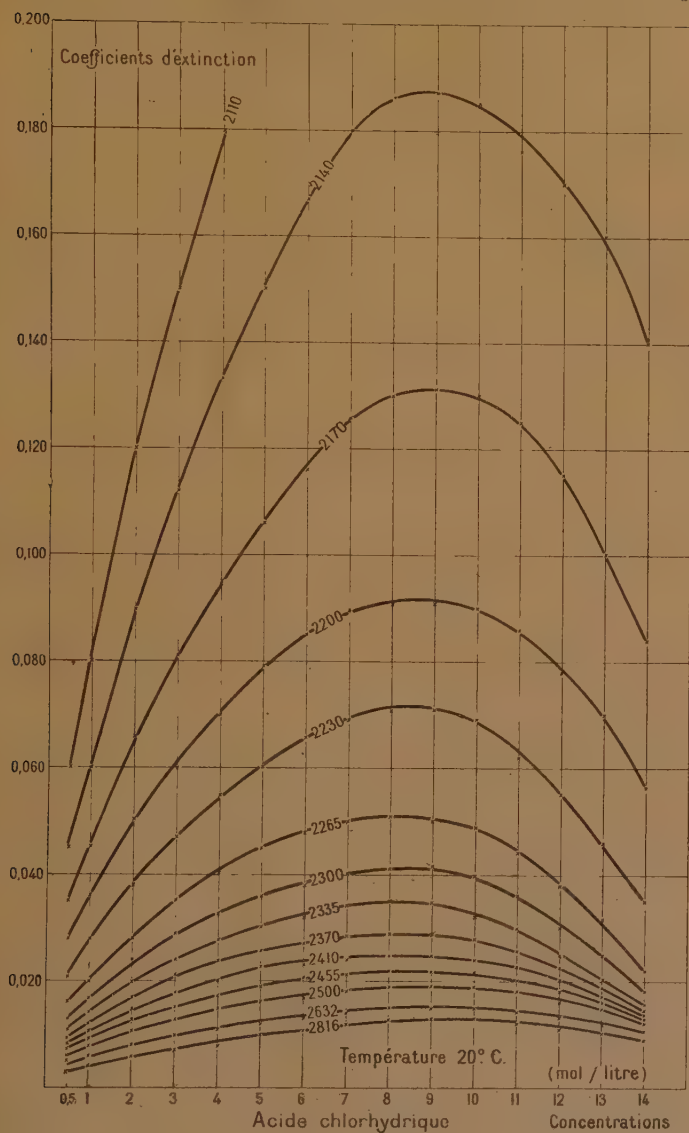


Fig. 5.

centrations, surtout si l'on considère une longueur d'onde

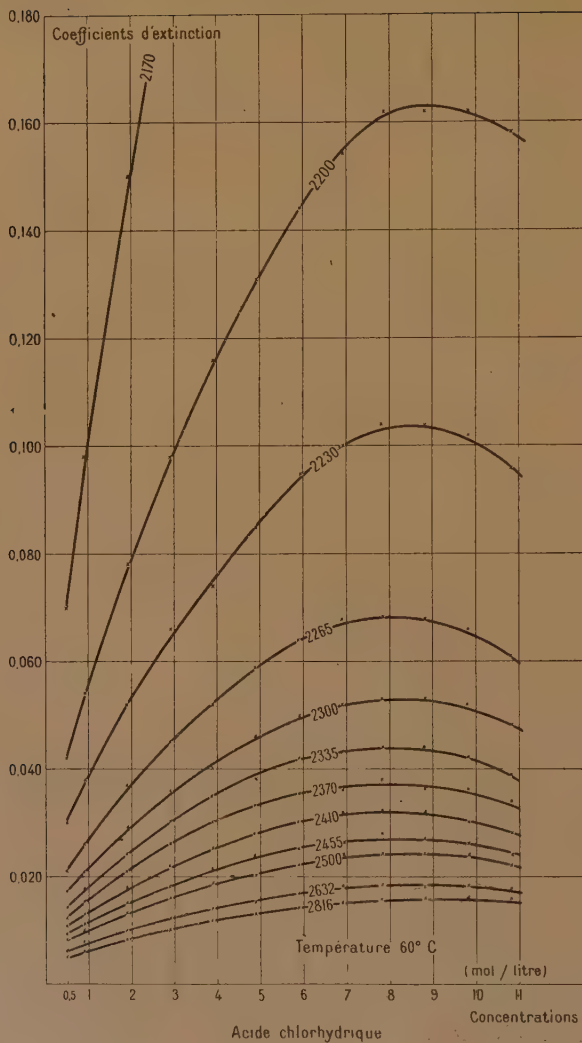


Fig. 6.

située au voisinage immédiat de la bande. Cette observation permet de saisir l'importance du rôle des impuretés quoique à l'état de traces, si leur absorption est grande devant celle de la solution étudiée.

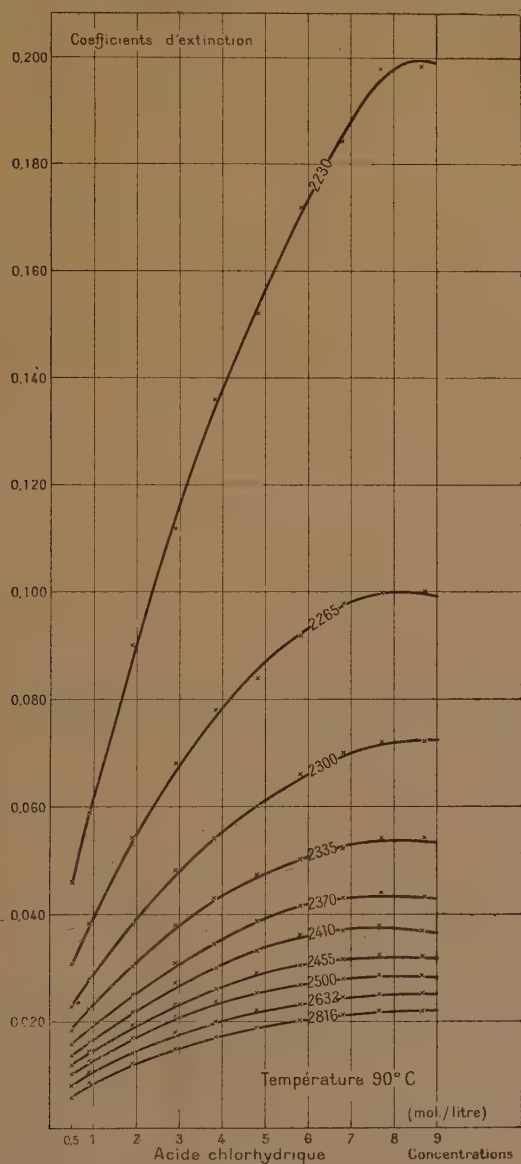


Fig. 7.

3° Influence de la température. — Le plus grand nombre

de déterminations a été effectué entre $+20^{\circ}$ et $+90^{\circ}$ C. environ. Quelques mesures faites jusqu'à -10° C. sur des solutions très concentrées n'ont montré l'existence d'aucune anomalie aux basses températures.

Pour une longueur d'onde et une concentration déterminées, le coefficient d'extinction croît avec la température et d'autant plus rapidement que celle-ci est plus élevée. Le phénomène peu marqué dans l'ultra-violet moyen, même si la solution est concentrée, devient très important dans l'ultra-violet lointain, même pour les solutions très étendues (130) (cliché 4, pl. I).

On trouvera ci-après (fig. 8, 9, 10), trois réseaux de

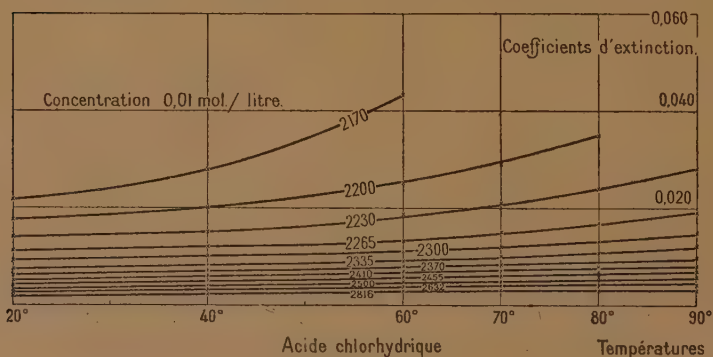


TABLEAU II

Acide chlorhydrique. Coefficients d'extinction.

[illegible]

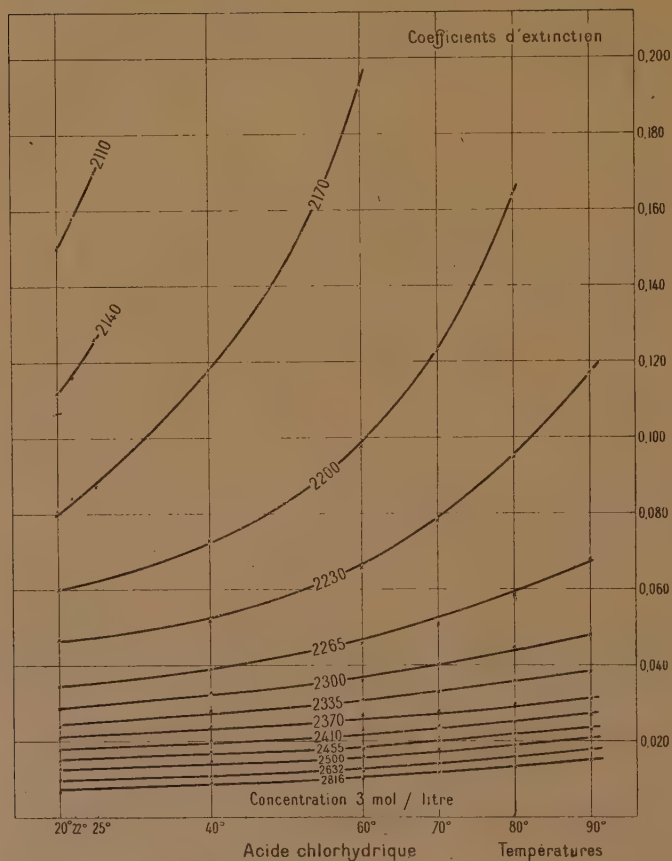


Fig. 9.

On voit combien l'évaluation de la température devrait être précise si l'on travaillait un peu au delà de cette région spectrale. Il serait indispensable de placer les cuves à l'intérieur d'un dispositif thermostatique comme l'a réalisé LAINÉ (131) ; l'appareil devant naturellement être construit en silice.

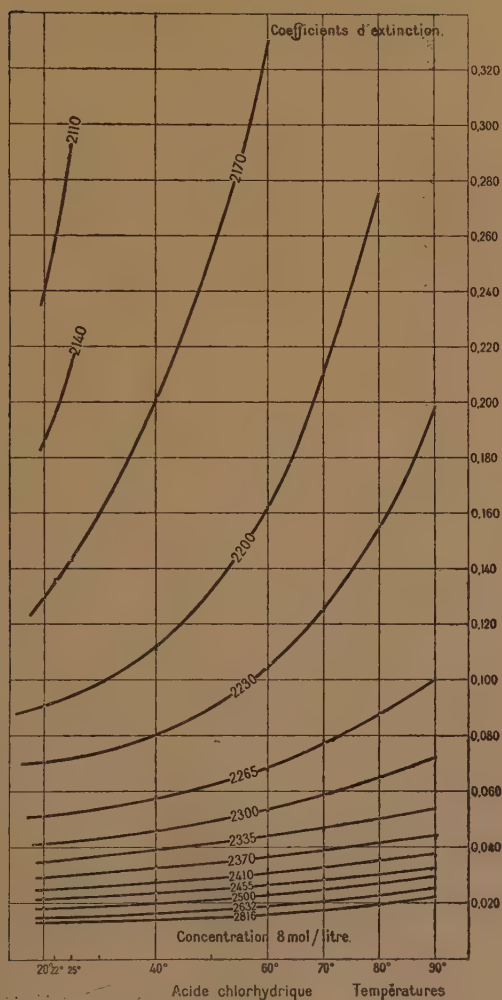


Fig. 10.

b) *Coefficient d'extinction moléculaire.* — Le tableau III renferme ses valeurs pour les longueurs d'onde, concentrations et températures considérées précédemment.

TABLEAU III
Acide chlorhydrique. Coefficients d'extinction moléculaire.

Concentra- tions	Longueurs d'onde (Å)														
	2 816	2 632	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230	2 200	2 170	2 140	2 110	2 080
mol./lit.															
14															
13				0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,003	0,004	0,006	0,010	0,014	0,019
12				0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,003	0,004	0,005	0,008	0,013	0,017	0,023
11		0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,004	0,005	0,007	0,010	0,014	0,019	0,025
10	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,004	0,005	0,007	0,009	0,013	0,019	0,024	0,028
9	0,001	0,001	0,002	0,002	0,003	0,003	0,004	0,005	0,006	0,008	0,010	0,015	0,021	0,027	0,031
8	0,002	0,002	0,003	0,003	0,004	0,004	0,005	0,006	0,007	0,009	0,011	0,016	0,023	0,030	0,039
7	0,002	0,002	0,003	0,004	0,004	0,005	0,005	0,006	0,008	0,010	0,013	0,018	0,026	0,034	0,043
6	0,002	0,002	0,003	0,004	0,005	0,005	0,006	0,007	0,009	0,012	0,016	0,021	0,030	0,040	0,051
5	0,003	0,003	0,004	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,010	0,014	0,018	0,024	0,033	0,045	0,058
4	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,010	0,012	0,016	0,020	0,027	0,037	0,050	0,065
3	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,010	0,014	0,019	0,025	0,033	0,045	0,060	0,082
2	0,004	0,006	0,008	0,009	0,011	0,012	0,014	0,017	0,020	0,028	0,036	0,045	0,060	0,080	0,105
1	0,006	0,010	0,012	0,014	0,016	0,018	0,022	0,026	0,032	0,042	0,056	0,070	0,090	0,120	0,150
0,5	0,030	0,040	0,050	0,060	0,070	0,080	0,090	0,110	0,130	0,180	0,220	0,270	0,340	0,440	0,550
0,1	0,20	0,020	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,90	1,10	1,40	1,80	2,20	2,60	3,10	4,00
0,01															5,00

temperature 20° C

TABLEAU III (suite).

Acide chlorhydrique. Coefficients d'extinction moléculaire.

Concentra- tions	Longueurs d'onde (Å)												température 40° C
	2 816	2 632	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230	2 200	2 170	
12 mol./lit.	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,004	0,006	0,008	0,016	
11	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,004	0,005	0,007	0,009	0,018	
10	0,001	0,001	0,002	0,003	0,003	0,003	0,004	0,004	0,006	0,008	0,011	0,020	
9	0,001	0,002	0,002	0,003	0,003	0,004	0,004	0,005	0,006	0,009	0,012	0,023	
8	0,001	0,002	0,003	0,003	0,004	0,004	0,005	0,006	0,007	0,010	0,014	0,025	
7	0,002	0,002	0,003	0,004	0,005	0,005	0,006	0,007	0,008	0,011	0,015	0,027	
6	0,002	0,003	0,004	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,010	0,012	0,017	0,030	
5	0,003	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,011	0,013	0,019	0,032	
4	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,011	0,013	0,015	0,021	0,035	
3	0,004	0,005	0,006	0,007	0,009	0,010	0,012	0,014	0,016	0,017	0,024	0,039	
2	0,005	0,007	0,009	0,010	0,012	0,014	0,016	0,019	0,021	0,021	0,030	0,047	
1	0,008	0,010	0,014	0,016	0,018	0,020	0,024	0,030	0,036	0,048	0,066	0,094	
0,5	0,030	0,040	0,050	0,060	0,070	0,080	0,100	0,120	0,140	0,200	0,250	0,350	
0,1	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	1,00	1,20	1,50	2,00	2,80	

température 40° C

TABLEAU III (suite).
Acide chlorhydrique. Coefficients d'extinction moléculaire.

Concentra- tions	Longueurs d'onde (Å)										
	2 816	2 632	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230	2 200
11 mol./lit.	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,004	0,004	0,009	0,014
10	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,004	0,004	0,005	0,007	0,010	0,016
9	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,011	0,018
8	0,002	0,002	0,003	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,009	0,013	0,020
7	0,002	0,003	0,004	0,004	0,005	0,006	0,007	0,007	0,010	0,014	0,022
6	0,002	0,003	0,004	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,011	0,016	0,024
5	0,003	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,012	0,017	0,026
4	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,010	0,013	0,019	0,029
3	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,010	0,012	0,015	0,022	0,033
2	0,004	0,005	0,007	0,008	0,009	0,011	0,013	0,015	0,019	0,027	0,040
1	0,006	0,008	0,010	0,011	0,013	0,016	0,018	0,021	0,027	0,039	0,055
0,5	0,010	0,012	0,016	0,018	0,020	0,024	0,028	0,034	0,042	0,060	0,084
0,1	0,040	0,050	0,060	0,070	0,080	0,090	0,110	0,140	0,160	0,240	0,310
0,01	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,10	1,30	1,90	2,50
											4,40

temperature 60° C

TABLEAU III (suite).

Acide chlorhydrique. Coefficients d'extinction moléculaire.

Concentra- tions	Longueurs d'onde (Å)										
	2 816	2 632	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230	2 200
10 mol./lit.	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,004	0,004	0,006	0 008	0,012	0,021
9	0,002	0 002	0 003	0,003	0,004	0,004	0,005	0,006	0,009	0,014	0,024
8	0,002	0,003	0,003	0,004	0,004	0,005	0,006	0,007	0 010	0,016	0,026
7	0,002	0,003	0,004	0 004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,011	0 017	0,029
6	0,003	0,003	0,004	0,005	0 005	0,006	0,007	0,009	0,012	0,019	0,031
5	0,003	0,004	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0 010	0,013	0,021	0,034
4	0,004	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0 011	0,015	0,023	0,037
3	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0 009	0,011	0,013	0 017	0,026	0,041
2	0,005	0,006	0,008	0,009	0,010	0,012	0,014	0 016	0,021	0,032	0,048
1	0,007	0,009	0,011	0,012	0,014	0,017	0,020	0,023	0,030	0 044	0,065
0,5	0,010	0,012	0,016	0,020	0,024	0,026	0,030	0 038	0,048	0,068	0,096
0,1	0,040	0,050	0,060	0,070	0,090	0,110	0,130	0,160	0,180	0,270	0,360
0,01	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	1,00	1,20	1,50	2,10	2,90

température 70° C

température 70° C

TABLEAU III (suite).
Acide chlorhydrique. Coefficients d'extinction moléculaire.

Concentra- tions	Longueurs d'onde ($\text{\AA}$)									
	λ 816	λ 632	λ 500	λ 455	λ 410	λ 370	λ 335	λ 230	λ 265	λ 200
10 mol./lit.										
9	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,004	0,005	0,006	0,009	0,015
8	0,002	0,003	0,003	0,003	0,004	0,005	0,005	0,007	0,010	0,017
7	0,002	0,003	0,003	0,004	0,005	0,005	0,006	0,008	0,011	0,019
6	0,003	0,003	0,004	0,004	0,005	0,006	0,007	0,009	0,012	0,021
5	0,003	0,004	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,010	0,014	0,023
4	0,004	0,004	0,005	0,005	0,006	0,007	0,009	0,011	0,015	0,025
3	0,006	0,007	0,006	0,006	0,007	0,009	0,010	0,013	0,017	0,028
2	0,008	0,010	0,008	0,007	0,008	0,010	0,012	0,015	0,020	0,032
1	0,010	0,014	0,012	0,014	0,011	0,013	0,015	0,018	0,024	0,038
0,5	0,040	0,014	0,018	0,022	0,026	0,028	0,021	0,026	0,035	0,052
0,1	0,040	0,050	0,070	0,080	0,100	0,120	0,140	0,170	0,210	0,278
0,01	0,030	0,40	0,60	0,70	0,80	0,90	1,10	1,30	1,70	2,40
										3,50

température 80° C

TABLEAU III (*fin*).

Acide chlorhydrique.
Coefficients d'extinction moléculaire.

Concentrations	Longueurs d'onde (Å)									
	2 816	2 632	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230
mol./lit.										
9	0,002	0,003	0,003	0,004	0,004	0,005	0,006	0 008	0,011	0,022
8	0,003	0,003	0,004	0,004	0,005	0,005	0,007	0,009	0,012	0,025
7	0,003	0,004	0,004	0,005	0,006	0,006	0,008	0,010	0,014	0,027
6	0,004	0,004	0,005	0,006	0,006	0,007	0,009	0,011	0,016	0,029
5	0,004	0,005	0,005	0,006	0,007	0,008	0,010	0,012	0,017	0,031
4	0,005	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,011	0,014	0,020	0,035
3	0,005	0,006	0,007	0,008	0 009	0,010	0,013	0,016	0,023	0,039
2	0,006	0,007	0,009	0,010	0,011	0,013	0,016	0,020	0,028	0,046
1	0,009	0,011	0,013	0,015	0,017	0,019	0,023	0,029	0 040	0 062
0,5	0,012	0,016	0,020	0,024	0,028	0,032	0,036	0,046	0,062	0,092
0,1	0,050	0,060	0,080	0,090	0,110	0,130	0,160	0,190	0,240	0,340
0,01	0,30	0,40	0,60	0,70	0,80	1,00	1,20	1,50	1,90	2,80
température 90° C										

Conclusions. — A toute température, pour chaque concentration, le coefficient d'extinction moléculaire augmente quand la longueur d'onde diminue.

Pour une longueur d'onde et une concentration données, il croît avec la température.

On peut répéter à ce sujet les mêmes observations que pour le coefficient d'extinction, mais la remarque la plus intéressante est que le coefficient d'extinction moléculaire croît quand la concentration diminue et d'une façon considérable, dans le cas des solutions très étendues. Ce résultat, conséquence de la non-validité de la loi de BEER, est fondamental ; il permet, ainsi que nous le verrons, de développer certaines interprétations théoriques.

Les réseaux de courbes suivants montrent les variations de $\varepsilon = f(\lambda)$ (fig. 11, 12, 13) et de $\varepsilon = f(C)$ (fig. 14, 15, 16) pour quelques températures.

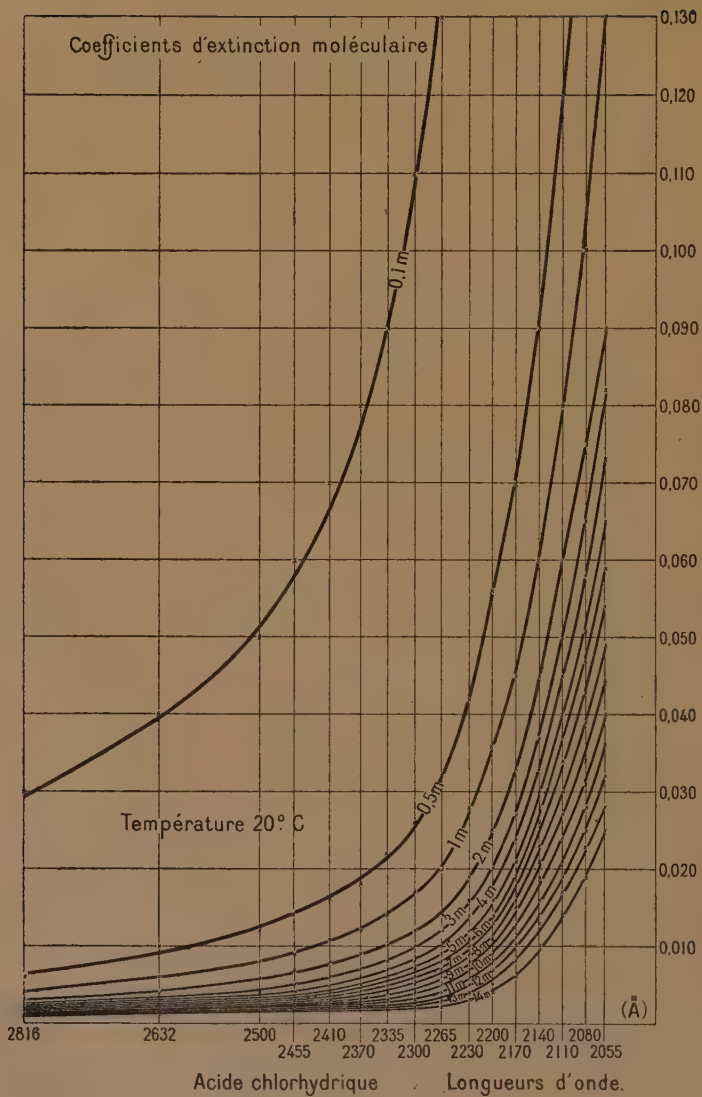


Fig. 11.

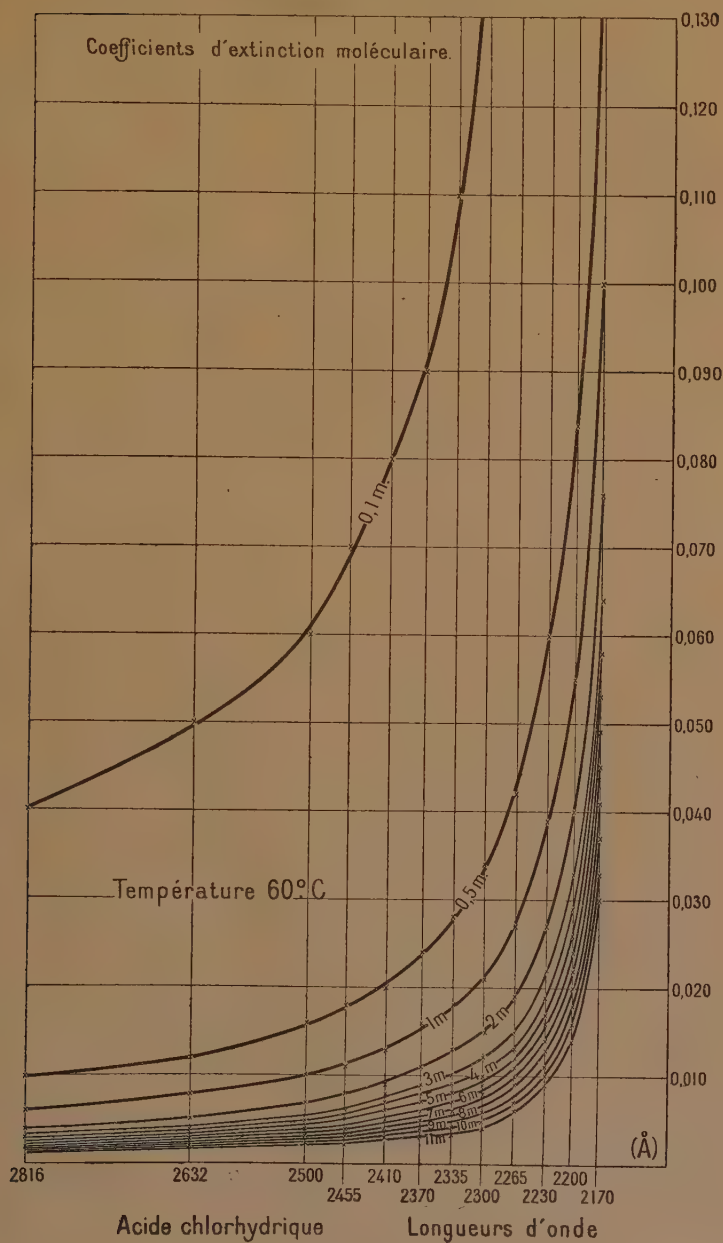


Fig. 12.

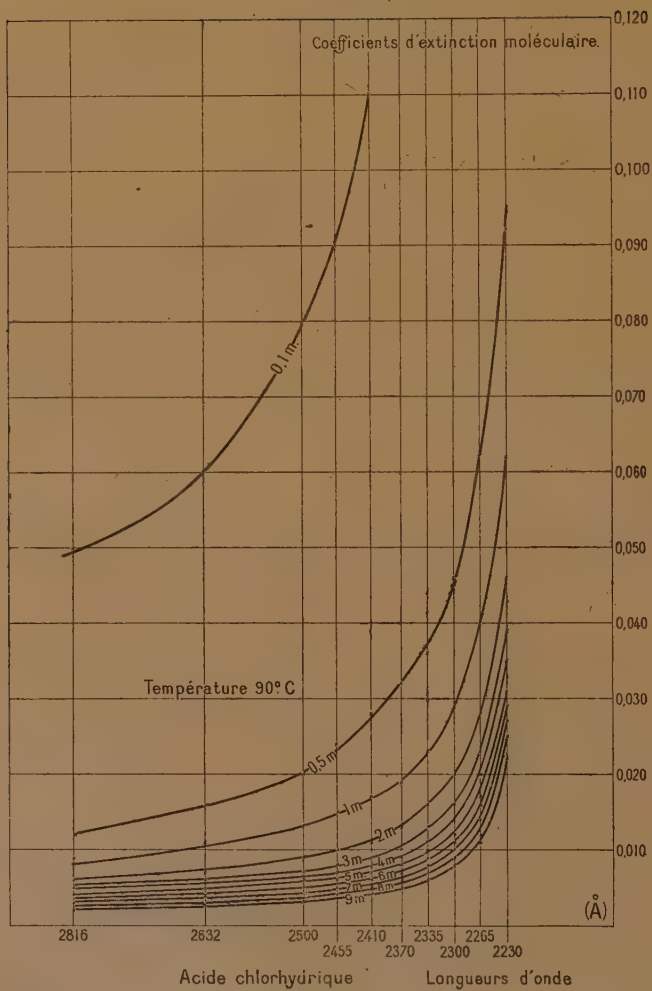


Fig. 13.

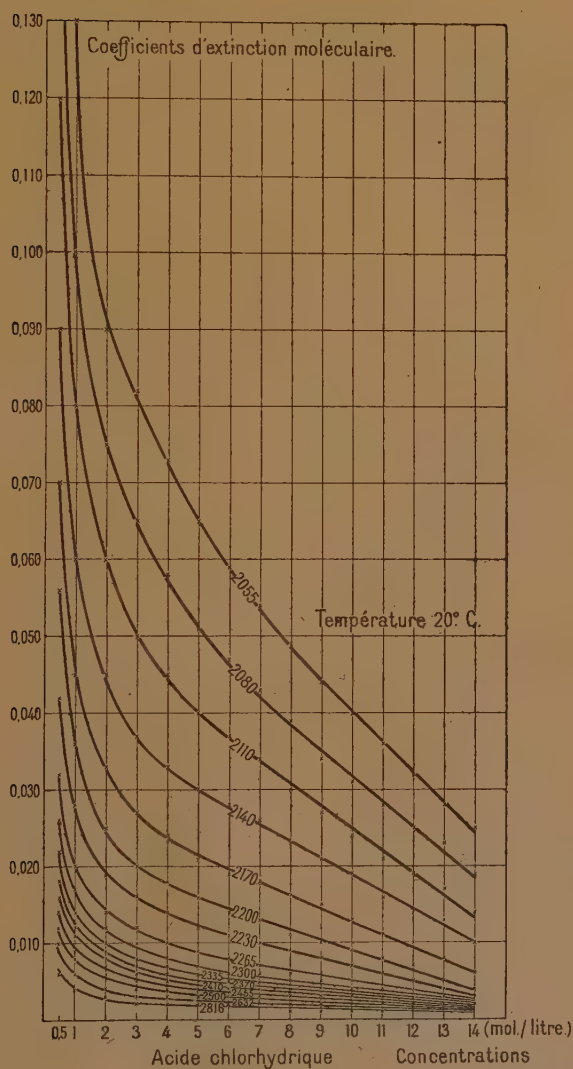


Fig. 14.

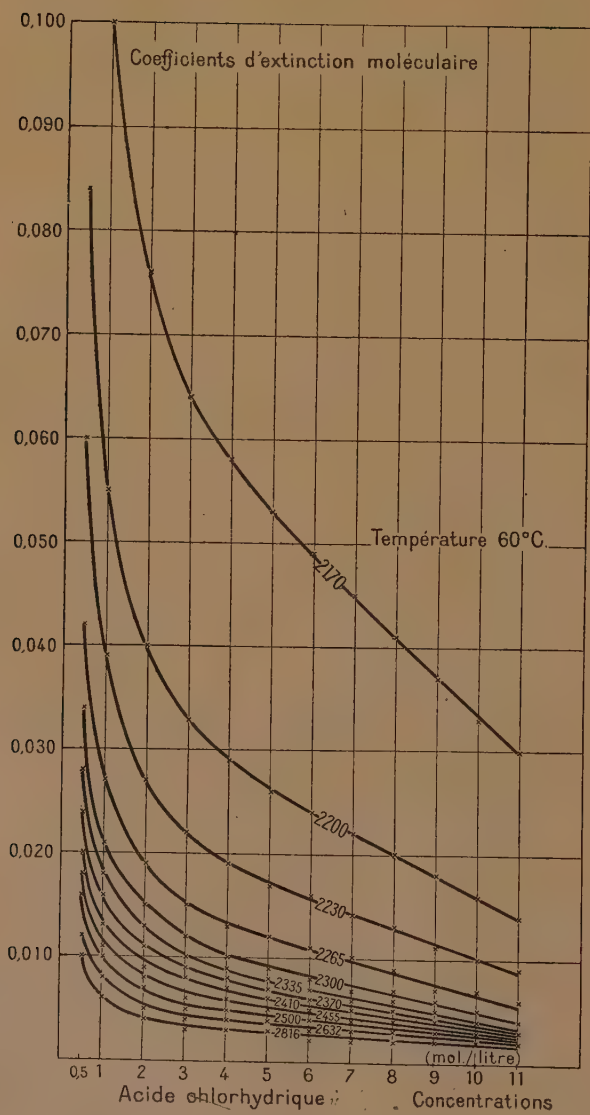


Fig. 15.

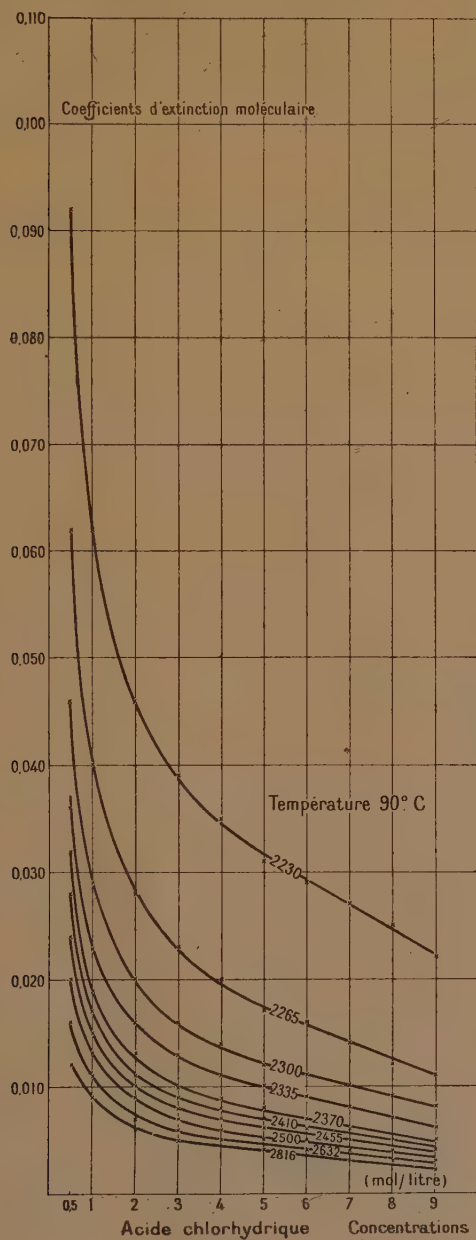


Fig. 16.

C. **Solutions non aqueuses.** — J'ai effectué quelques essais sur les solutions de gaz chlorhydrique dans l'hexane et dans l'éther. Ils montrent bien les difficultés et les résultats inattendus que l'on rencontre dans ce genre de recherches.

a) *Solutions dans l'hexane.* — L'éther de pétrole est constitué par un mélange de carbures dont la plupart appartiennent aux premiers termes liquides de la série forménique. On y rencontre en grande quantité de l'hexane. Le gaz chlorhydrique sec paraît se dissoudre assez bien dans l'éther de pétrole redistillé, mais le titre de la solution diminue rapidement. C'est que l'éther de pétrole renferme également des carbures éthyléniques ; avec le temps le gaz chlorhydrique se fixe sur les doubles liaisons.

J'ai obtenu une quantité suffisante de solvant débarrassé de ces impuretés en agitant mécaniquement un litre d'éther de pétrole avec de l'acide sulfurique concentré, fréquemment renouvelé : les carbures non saturés sont dissous. L'éther de pétrole est ensuite décanté et distillé avec les précautions d'usage. Ces opérations sont renouvelées jusqu'à ce que la transparence du liquide dans l'ultra-violet soit maximum ; une centaine d'heures d'agitation est nécessaire.

Le spectre montre l'efficacité de la purification, malheureusement la transparence demeure assez faible. D'autre part, le gaz chlorhydrique ne se dissout plus au delà de quelques centièmes de molécules par litre. Pour ces deux raisons il n'est guère possible de se rendre compte de l'influence du solvant.

b) *Solutions dans l'éther.* — L'éther avait été conservé sur le sodium ⁽¹⁾. Je l'ai redistillé deux fois très lentement et saturé de gaz chlorhydrique pur et sec à 0°. On atteint une concentration de 6,3 mol. par litre. La solution est plus transparente que l'éther pur (cliché 5, pl. I).

(1) Je remercie M. URION qui a eu l'obligeance de me procurer l'éther et m'a permis de travailler au laboratoire de l'E.N.S. à la purification de l'hexane.

Il est probable que ce phénomène doit être attribué à des composés d'addition. HIRAI (132) a admis l'existence de la

combinaison $\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array}, (\text{ClH})^2$. J'ai pensé à la formation du

chlorure de diéthylloxonium $\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$, corps instable, non

encore isolé, et sans doute en équilibre avec ses deux constituants (Ce serait à cette combinaison que l'éther devrait ses réactions particulières en présence de ClH comme catalyseur).

On connaît avec le brome la combinaison $\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagdown \\ \text{Br} \end{array}$.

FRIEDEL a préparé $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}^3 \end{array} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ en traitant à basse température l'oxyde de méthyle par le gaz chlorhydrique sec.

TSÉLIKOF (133) a montré que l'éther éthylique du bornéol

gauche absorbe BrH à froid en donnant $\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}^1\text{H}^7 \end{array} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$.

Il en conclut que la réaction des éthers-oxydes et des acides halogénés paraît être accompagnée de la formation de dérivés oxoniques transitoires.

L'anomalie observée, s'explique alors en admettant que la molécule de chlorure de diéthylloxonium est moins absorbante que la molécule d'éther.

Il est important, à ce propos, d'attirer l'attention sur le fait que l'augmentation de transparence d'un liquide peut ne pas être toujours une preuve absolue de purification. Les méthodes doivent être établies de manière à éviter de favoriser la formation d'un composé susceptible de donner lieu à des phénomènes de ce genre.

Conclusion. — La question paraît donc assez complexe et nécessiterait une série de tâtonnements systématiques pouvant être très longs. Les expériences précédentes montrent que

les solvants choisis doivent posséder plusieurs qualités souvent difficiles à rencontrer simultanément :

1° Une pureté spectroscopique ;

2° Une stabilité suffisante, au moins entre certaines limites de température ;

3° Une transparence assez grande, afin de permettre des comparaisons ;

4° La possibilité de donner des solutions de concentration un peu élevée ;

5° La propriété de ne pas réagir chimiquement sur le corps dissous.

Je me propose de reprendre cette question dans l'avenir.

D. Gaz chlorhydrique liquéfié. — Pour fixer certains points de la théorie de la constitution des électrolytes, il ne serait pas sans intérêt de posséder des renseignements sur l'absorption des gaz liquéfiés. Aucun travail de ce genre ne semble avoir encore été publié.

Avec M. B. VODAR, en collaboration (134), nous avons réalisé la mise au point d'une méthode de préparation du gaz chlorhydrique liquéfié pur et sec. Son extrême avidité pour la vapeur d'eau nous a obligé à opérer dans le vide. La séparation des hydrates n'a pu être aisément obtenue que par une technique particulière. Nous sommes également parvenus à conserver le gaz chlorhydrique liquéfié pendant un temps suffisant et dans des conditions telles qu'il est possible de photographier son spectre d'absorption. Cette dernière partie a nécessité la construction d'une cuve spécialement étudiée. Enfin, nous nous sommes efforcés d'éviter la détérioration des appareils optiques et électriques par les vapeurs acides. Le principe des procédés mis en œuvre peut d'ailleurs être appliqué à d'autres gaz liquéfiés ; nous entrons donc dans quelques détails.

Appareil. — Il se compose (fig. 17) de trois pièges de Pyrex P_1 , P_2 , P_3 . qu'il est possible de mettre en communi-

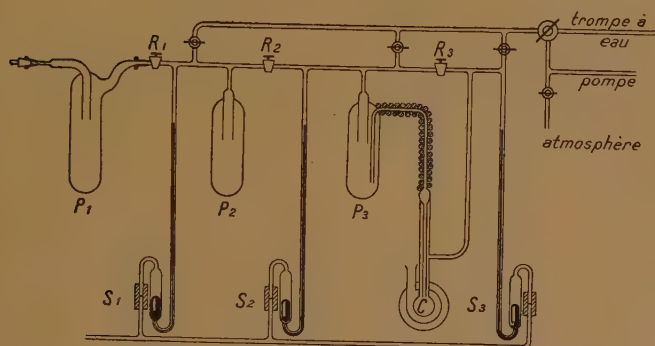


Fig. 17.

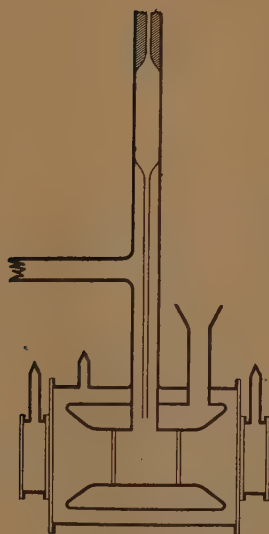


Fig. 18.

cation deux à deux ou d'isoler au moyen de robinets R_1 , R_2 , R_3 placés sur la canalisation de vide. P_3 est muni d'un siphon capillaire calorifugé, débouchant dans la cuve d'absorption C. Celle-ci (fig. 18) est entourée latéralement d'une enveloppe annulaire où l'on introduira un réfrigérant convenable, afin d'assurer la conservation du gaz liquéfié. La cuve et son enveloppe sont placées à l'intérieur d'un cylindre vide d'air : ce dispositif avait été imaginé dans le but d'éviter à la fois un réchauffement trop rapide et le dépôt de buée sur les faces traversées par la lumière. L'expérience a montré qu'il se produisait néanmoins, après quelques minutes, une légère condensation sur la partie externe des grandes lames de quartz. Nous avons évité cet inconvénient en accolant à la cuve les fenêtres vidées dont il a été question pour un précédent montage. Toutefois, on supprimerait très simplement cette complication en allongeant le cylindre protecteur d'une dizaine de centimètres à chaque extrémité.

La cuve, son enveloppe et le cylindre sont en silice fondue transparente ⁽¹⁾.

La cuve est reliée d'une part à P_3 , (fig. 17) d'autre part à la canalisation de vide. Les joints sont obtenus à l'aide de raccords quartz-pyrex. Trois soupapes à mercure S_1 , S_2 , S_3 convenablement disposées, jouent le rôle de manomètres et empêchent aussi l'établissement de surpressions dangereuses en laissant échapper l'excès de gaz. Celui-ci est éliminé à l'extérieur par une canalisation établie à cet effet.

Mode opératoire. — Le robinet R_1 étant fermé, on fait d'abord le vide dans l'appareil, tout en chauffant ses parties accessibles, afin de le dessécher. L'opération doit durer au

(1) Cette partie de l'appareil a été construite, grâce à une subvention de la Caisse des Recherches scientifiques, dans les ateliers de la S.C.A.D. Je remercie très sincèrement M. DUNOYER d'avoir bien voulu s'intéresser particulièrement à la résolution de ce problème et j'exprime également ma vive reconnaissance à M. DAMBIER pour le soin apporté à la réalisation de cette pièce délicate.

moins $1/4$ d'heure et être renouvelée jusqu'à ce que le niveau du mercure reste fixe. Une pression inférieure au millimètre est suffisante.

Pendant ce temps, on solidifie du gaz chlorhydrique dans P_1 selon la méthode décrite antérieurement. Il est bon d'en préparer une quantité assez importante (200 cm^3 environ).

On laisse le gaz chlorhydrique solidifié fondre peu à peu, il se dégage du gaz qui s'échappe librement, puis P_1 est adapté à l'extrémité de la canalisation et P_2 introduit dans un Dewar contenant un peu d'air liquide. On ouvre R_1 pour établir la communication entre les deux pièges : le gaz chlorhydrique se condense dans P_2 à l'état solide.

La distillation dure environ deux heures. Si on l'accélérait en augmentant la quantité d'air liquide, la pression diminuerait et le gaz chlorhydrique liquéfié qui se trouve dans P_1 se solidifierait. On rejette les produits de queue en fermant R_1 et retirant P_1 .

L'expérience montre que cette distillation est insuffisante pour séparer complètement les hydrates : le liquide obtenu est trouble. On n'améliore pas beaucoup le résultat par des distillations fractionnées de P_2 dans P_3 puis de P_3 dans P_2 vidé et séché, etc., si on utilise l'air liquide comme réfrigérant : la distillation est trop rapide. Il est indispensable de la conduire très lentement en condensant le gaz au voisinage de -110°C .

Laissant en place le Dewar dans lequel se trouve P_2 afin de maintenir le gaz chlorhydrique solidifié, on fait le vide au-dessus de lui pour éliminer les traces d'humidité pouvant encore subsister. Ensuite P_3 est introduit dans un grand Dewar argenté contenant de l'éther de pétrole, préalablement refroidi à -100°C ., en y plongeant un vase métallique renfermant un mélange de glace carbonique et l'éther dont on provoque par un courant d'air l'évaporation rapide. On dispose à côté du piège un tube de laiton T (fig. 19) parfaitement

étanche, calorifugé dans sa partie supérieure. Il communique par un tube à double paroi vide d'air avec un ballon Dewar équipé comme une pissette de chimiste, rempli d'azote liquide ⁽¹⁾. En fermant la communication avec l'atmosphère, on provoque, grâce à la surpression due à l'évaporation de l'azote liquide, la projection d'une petite quantité de celui-ci à l'intérieur du tube de laiton où il s'évapore rapidement. Cependant avec un ballon Dewar de très bonne qualité, le

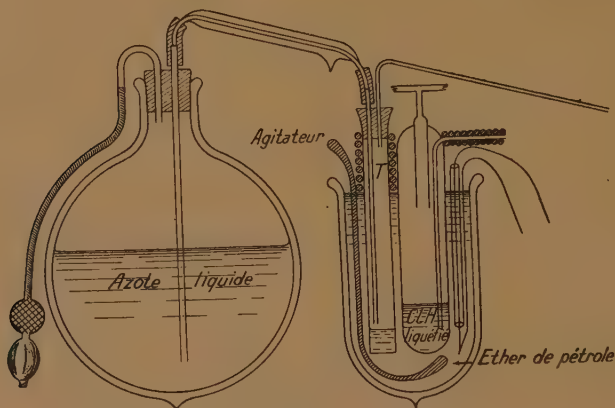


Fig. 19.

débit est insuffisant, il est alors nécessaire de l'augmenter en utilisant une soufflerie.

On agite l'éther de pétrole qui se refroidit en demeurant fluide. Un couple thermoélectrique fer-constantan permet de suivre l'abaissement de la température : il est facile de la maintenir à -110°C .

Retirant le Dewar qui entoure P_2 (fig. 17), on laisse fondre son contenu, puis on place ce piège dans un autre Dewar vide non argenté, afin de ralentir les échanges de chaleur. On ouvre R_2 pour établir la communication avec P_3 , le gaz chlorhydrique s'y condense à l'état liquide ; l'opération

(1) Pour des raisons de sécurité, il est préférable d'employer l'azote plutôt que l'air liquide.

demande environ six heures. Le liquide est très transparent et parfaitement exempt d'hydrates; ceux-ci sont restés dans P_2 . Il ne faut évidemment pas distiller complètement le contenu de ce piège. Afin de s'en débarrasser, P_1 est remis en place et plongé dans l'air liquide, puis on ferme R_2 , isolant ainsi P_2 . Simultanément on ouvre R_1 pour mettre en communication P_2 avec P_1 dans lequel tout distille et que l'on retire ensuite.

En surveillant la marche des expériences, on prépare le réfrigérant qui doit remplir l'enveloppe annulaire de la cuve. Dans le cas actuel, le choix était limité par la nécessité de trouver un liquide assez facile à se procurer et dont la température d'ébullition sous la pression normale soit comprise entre -83° et -110° C. Nous avons employé le protoxyde d'azote liquéfié qui bout dans les conditions ordinaires au voisinage de -90° C. Ce corps, utilisé parfois comme anesthésique, est livré industriellement dans des bouteilles d'acier.

On en solidifie dans un piège entouré d'air liquide une quantité suffisante pour constituer une réserve. Après fusion, on verse le protoxyde d'azote dans l'enveloppe de la cuve. Il doit en rester assez pour permettre de remplacer, au cours de l'expérience, le liquide évaporé.

On retire alors le Dewar renfermant l'éther de pétrole et on ferme R_3 ; quelques instants après, le gaz chlorhydrique liquéfié s'injecte dans la cuve sous la pression du gaz lui-même. Grâce au siphon capillaire, cette injection n'est pas brutale. On l'arrête lorsque la cuve est remplie, en ouvrant R_3 et on replonge aussitôt P_3 dans le Dewar.

Enfin, l'appareil est amené devant le spectrographe. Le réglage ayant été fait à l'avance et des repères marqués, il est possible de replacer sensiblement la cuve dans la même position.

La prise des photographies terminée, l'appareil est transporté au dehors et les robinets ouverts. Peu à peu le gaz se dégage librement dans l'atmosphère. On achève le nettoyage

en aspirant les vapeurs chlorhydriques à l'aide de la trompe à eau.

Coefficient d'extinction. — La plaque a été étalonnée en photographiant le spectre de la source à travers la cuve précédente remplie d'eau pure, d'abord sans réducteurs d'intensité, puis en interposant la série des réducteurs habituels, le temps de pose étant le même que dans le cas du gaz chlorhydrique liquéfié.

Le tableau IV permet de comparer pour quelques longueurs d'onde les coefficients d'extinction du gaz chlorhydrique liquéfié, ceux de la solution aqueuse saturée et de sa solution à 8,5 mol. par litre dont l'absorption est maximum à toute température.

TABLEAU IV
Coefficients d'extinction.

		Longueurs d'onde (Å)					
		2 816	2 632	2 500	2 455	2 410	2 370
<i>Gaz chlorhydrique liquéfié à</i> <i>— 90° C.</i>		0,056	0,057	0,058	0,060	0,062	0,064
<i>Acide chlorhydrique</i> <i>à 20° C</i>	$\left\{ \begin{array}{l} 14 \text{ mol./lit.} \\ 8,5 \text{ mol./lit.} \end{array} \right.$	0,009	0,011	0,012	0,013	0,014	0,015
		0,013	0,015	0,019	0,022	0,025	0,029

		Longueurs d'onde (Å)				
		2 335	2 300	2 265	2 230	2 200
<i>Gaz chlorhydrique liquéfié à</i> <i>— 90° C.</i>		0,070	0,082	0,100	0,184	0,436
<i>Acide chlorhydrique</i> <i>à 20° C</i>	$\left\{ \begin{array}{l} 14 \text{ mol./lit.} \\ 8,5 \text{ mol./lit.} \end{array} \right.$	0,016	0,018	0,022	0,035	0,056
		0,035	0,041	0,051	0,071	0,091

Conclusions. — Le gaz chlorhydrique liquéfié est plus absorbant que ses solutions aqueuses (cliché 6, pl. I). La loi de variation de son coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde s'écarte de celle que suivent les solutions (graphiques fig. 20).

Les résultats précédents indiquent une différence profonde entre les structures du gaz liquéfié et celle de ses solutions aqueuses même très concentrées.

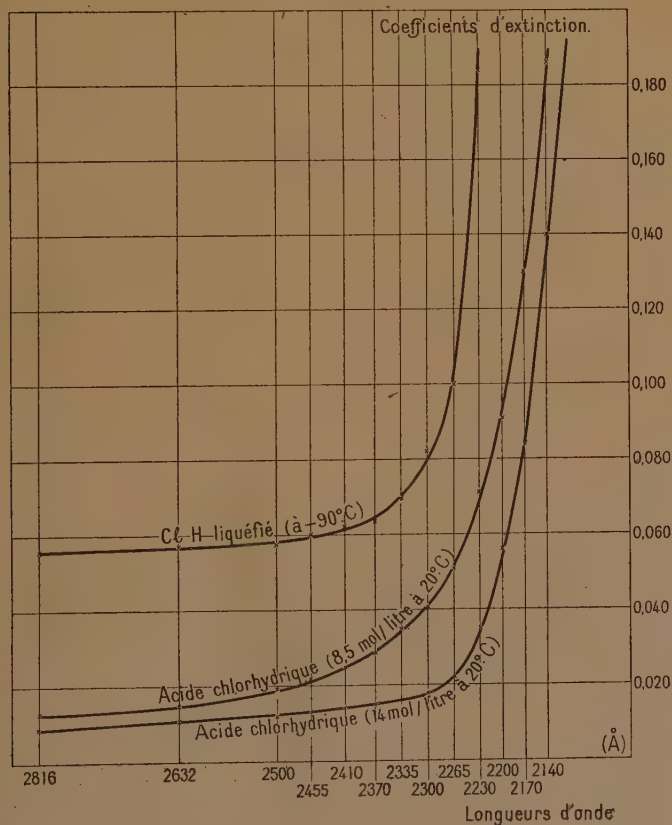


Fig. 20.

CHAPITRE II

Solutions de chlorures.

Sel gemme.

A. Généralités. — J'ai suivi la méthode exposée à propos de l'acide chlorhydrique. L'examen de nombreux spectres obtenus avec des solutions de sels soigneusement purifiés, m'a montré l'intérêt de reprendre les mesures comparatives d'absorption dans l'ultra-violet lointain en mettant à profit les progrès réalisés par la technique pendant ces dernières années. Diverses considérations, justifiées par la suite, m'ont amené à penser qu'il serait plus avantageux, pour l'étude de la constitution des électrolytes, de me borner à explorer le spectre au voisinage de la bande, mais à travailler avec un assez grand nombre de corps.

B. Solutions aqueuses. — Les déterminations ont été effectuées dans l'intervalle $2500 - 2170 \text{ \AA}$ ⁽¹⁾ sur les solutions aqueuses des chlorures suivants :

$\text{ClLi} - \text{ClNa} - \text{ClK} - \text{ClNH}_4$

$\text{Cl}^2\text{Mg} - \text{Cl}^2\text{Ca} - \text{Cl}^2\text{Sr} - \text{Cl}^2\text{Ba}$

a) *Coefficient d'extinction.* — Les tableaux V à XII indiquent ses valeurs pour un certain nombre de longueurs d'onde, de concentrations et de températures.

(1) Des mesures dans la région $3000 - 2400 \text{ \AA}$ ont été faites par Mlle TOURNAIRE (128) surtout en vue d'étudier une faible bande d'absorption commune à tous les chlorures et dont le maximum est situé à $2700 \text{ \AA}$. Cette bande est probablement due à une petite proportion d'ions Cl^2- .

TABLEAU V (suite et fin).

Chlorure de lithium. Coefficients d'extinction.

Concentra- tions	Longueurs d'onde (Å)							
	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230
14 mol./lit.	0,014	0,015	0,016	0,017	0,019	0,025	0,042	0,082
13	0,017	0,018	0,020	0,021	0,026	0,034	0,054	0,097
12	0,019	0,021	0,023	0,026	0,032	0,042	0,064	0,106
11	0,021	0,023	0,026	0,029	0,037	0,048	0,070	0,110
10	0,022	0,025	0,028	0,032	0,040	0,053	0,074	0,113
9	0,023	0,026	0,030	0,034	0,042	0,055	0,076	0,113
8	0,023	0,026	0,030	0,034	0,042	0,056	0,076	0,112
7	0,023	0,026	0,030	0,034	0,041	0,055	0,073	0,108
6	0,022	0,025	0,028	0,033	0,039	0,051	0,068	0,102
5	0,020	0,023	0,026	0,031	0,038	0,047	0,061	0,090
4	0,019	0,021	0,024	0,028	0,032	0,041	0,053	0,079
3	0,016	0,018	0,020	0,024	0,028	0,035	0,044	0,066
2	0,014	0,016	0,018	0,020	0,023	0,028	0,036	0,052
1	0,010	0,012	0,013	0,015	0,017	0,025	0,026	0,038
0,5	0,009	0,010	0,011	0,013	0,015	0,018	0,022	0,031
<i>température 80° C</i>								

Concentra- tions	Longueurs d'onde (Å)							
	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230
14 mol./lit.	0,015	0,016	0,017	0,018	0,021	0,029	0,050	0,102
13	0,018	0,019	0,021	0,022	0,028	0,038	0,062	0,120
12	0,020	0,022	0,024	0,027	0,034	0,045	0,072	0,131
11	0,022	0,024	0,027	0,031	0,039	0,052	0,079	0,138
10	0,023	0,026	0,030	0,034	0,043	0,057	0,084	0,140
9	0,024	0,027	0,031	0,036	0,045	0,060	0,086	0,140
8	0,024	0,027	0,032	0,036	0,046	0,060	0,086	0,138
7	0,024	0,027	0,032	0,036	0,044	0,059	0,084	0,134
6	0,023	0,026	0,030	0,034	0,042	0,056	0,079	0,125
5	0,022	0,025	0,028	0,032	0,039	0,051	0,071	0,112
4	0,020	0,023	0,026	0,029	0,035	0,046	0,062	0,098
3	0,018	0,020	0,022	0,026	0,030	0,039	0,052	0,082
2	0,015	0,017	0,019	0,022	0,026	0,032	0,042	0,064
1	0,012	0,013	0,014	0,017	0,020	0,024	0,032	0,046
0,5	0,010	0,011	0,012	0,014	0,017	0,020	0,028	0,037
<i>température 90° C</i>								

TABLEAU VI (suite et fin).

Chlorure de sodium. Coefficients d'extinction.

Concentrations	Longueurs d'onde ($\bar{A}$)							
	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230
mol./lit.								
5,5	0,040	0,042	0,045	0,049	0,054	0,060	0,072	0,093
4	0,033	0,035	0,038	0,041	0,044	0,051	0,059	0,080
3	0,029	0,031	0,033	0,036	0,038	0,043	0,049	0,067
2	0,021	0,023	0,026	0,029	0,031	0,033	0,039	0,053
1	0,017	0,018	0,020	0,021	0,022	0,025	0,029	0,038
0,5	0,013	0,014	0,016	0,017	0,018	0,020	0,024	0,038
<i>température 70° C</i>								

Concentrations	Longueurs d'onde ($\bar{A}$)							
	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230
mol./lit.								
5,5	0,041	0,043	0,047	0,051	0,056	0,065	0,079	0,106
4	0,034	0,037	0,039	0,043	0,047	0,055	0,066	0,090
3	0,030	0,032	0,034	0,037	0,040	0,046	0,056	0,077
2	0,023	0,025	0,027	0,030	0,032	0,036	0,044	0,061
1	0,018	0,019	0,021	0,022	0,024	0,027	0,033	0,044
0,5	0,015	0,016	0,017	0,018	0,019	0,022	0,026	0,034
<i>température 80° C</i>								

Concentrations	Longueurs d'onde ($\bar{A}$)							
	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230
mol./lit.								
5,5	0,043	0,045	0,049	0,053	0,059	0,071	0,092	0,126
4	0,036	0,038	0,041	0,044	0,049	0,059	0,076	0,106
3	0,032	0,033	0,036	0,039	0,042	0,050	0,063	0,091
2	0,026	0,027	0,029	0,031	0,034	0,040	0,050	0,072
1	0,020	0,021	0,022	0,024	0,026	0,030	0,037	0,053
0,5	0,016	0,017	0,018	0,020	0,021	0,024	0,030	0,040
<i>température 90° C</i>								

TABLEAU VIII (suite et fin).

Chlorure d'ammonium. Coefficients d'extinction.

Concentrations	Longueurs d'onde ($\bar{A}$)								
	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230	2 200
mol./lit.									
5,5	0,045	0,047	0,050	0,056	0,060	0,068	0,078	0,104	0,148
4	0,038	0,040	0,043	0,047	0,052	0,056	0,066	0,088	0,124
3	0,032	0,034	0,037	0,041	0,044	0,048	0,056	0,074	0,102
2	0,025	0,027	0,029	0,032	0,036	0,039	0,046	0,058	0,080
1	0,018	0,020	0,022	0,024	0,026	0,028	0,032	0,042	0,056
0,5	0,015	0,016	0,017	0,019	0,021	0,023	0,026	0,033	0,042
température 70° C									

Concentrations	Longueurs d'onde ($\bar{A}$)							
	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230
mol./lit.								
5,5	0,046	0,048	0,052	0,058	0,064	0,072	0,088	0,118
4	0,039	0,041	0,044	0,048	0,054	0,060	0,074	0,102
3	0,033	0,035	0,038	0,041	0,046	0,052	0,062	0,086
2	0,026	0,028	0,030	0,033	0,037	0,042	0,050	0,068
1	0,019	0,021	0,023	0,025	0,027	0,030	0,036	0,048
0,5	0,016	0,017	0,018	0,020	0,022	0,025	0,029	0,037
température 80° C								

Concentrations	Longueurs d'onde ($\bar{A}$)							
	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230
mol./lit.								
5,5	0,048	0,050	0,054	0,060	0,066	0,076	0,102	0,140
4	0,040	0,042	0,045	0,050	0,056	0,064	0,084	0,120
3	0,034	0,036	0,039	0,042	0,048	0,054	0,070	0,098
2	0,027	0,029	0,032	0,034	0,038	0,044	0,054	0,076
1	0,020	0,022	0,024	0,026	0,028	0,032	0,040	0,052
0,5	0,017	0,018	0,019	0,022	0,024	0,026	0,032	0,042
température 90° C								

Conclusions. — Tout ce qui a été exposé à propos de l'acide chlorhydrique, sur les variations du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde, l'influence de la concentration et de la température s'applique exactement aux solutions des chlorures étudiés. En particulier, la loi de BEER n'est pas vérifiée : on constate encore l'existence d'une valeur maximum du coefficient d'extinction, mais seulement dans le cas où la concentration est suffisante. Le phénomène est particulièrement net avec les solutions de chlorure de lithium (Il se produisit, pour une concentration de 8,5 mol. par litre, environ) (cliché 7, pl. II).

Les réseaux de courbes $k = f(\lambda)$; $k = f(c)$; $k = f(t)$ sont tout à fait semblables à ceux qui ont été construits pour l'acide chlorhydrique.

b) *Coefficient d'extinction moléculaire.* — Les tableaux XII à XX renferment ses valeurs pour les longueurs d'onde, concentrations et températures, considérées précédemment.

TABLEAU XV (suite et fin).

*Chlorure de potassium.**Coefficients d'extinction moléculaire.*

Concentrations	Longueurs d'onde ($\text{\AA}$)								
	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230	2 200
mol./lit.									
4	0,010	0,010	0,011	0,012	0,013	0,015	0,017	0,023	0,033
3	0,011	0,012	0,013	0,014	0,015	0,016	0,019	0,026	0,037
2	0,013	0,014	0,015	0,017	0,018	0,020	0,024	0,031	0,043
1	0,018	0,020	0,023	0,025	0,027	0,029	0,034	0,044	0,061
0,5	0,030	0,032	0,036	0,040	0,044	0,046	0,056	0,070	0,090
<i>température 70° C</i>									
Concentrations	Longueurs d'onde ($\text{\AA}$)								
	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230	
mol./lit.									
4	0,010	0,011	0,012	0,013	0,014	0,016	0,019	0,027	
3	0,011	0,012	0,013	0,014	0,015	0,017	0,021	0,030	
2	0,014	0,015	0,016	0,017	0,019	0,022	0,026	0,035	
1	0,020	0,021	0,024	0,026	0,029	0,031	0,038	0,051	
0,5	0,032	0,034	0,038	0,042	0,046	0,050	0,064	0,078	
<i>température 80° C</i>									
Concentrations	Longueurs d'onde ($\text{\AA}$)								
	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230	
mol./lit.									
4	0,010	0,011	0,012	0,013	0,015	0,017	0,022	0,031	
3	0,012	0,012	0,013	0,015	0,017	0,019	0,024	0,035	
2	0,014	0,015	0,016	0,018	0,020	0,023	0,029	0,044	
1	0,021	0,023	0,025	0,027	0,030	0,034	0,043	0,058	
0,5	0,036	0,038	0,042	0,046	0,050	0,056	0,072	0,092	
<i>température 90° C</i>									

TABLEAU XVI (suite et fin).

Chlorure d'ammonium.

Coefficients d'extinction moléculaire.

Concentrations		Longueurs d'onde ($\bar{A}$)								
		2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230	2 200
mol./lit.										
5,5	0,008	0,009	0,009	0,010	0,011	0,012	0,014	0,019	0,027	
4	0,010	0,010	0,011	0,012	0,013	0,014	0,017	0,022	0,031	
3	0,011	0,011	0,012	0,014	0,015	0,016	0,019	0,025	0,034	
2	0,013	0,014	0,015	0,016	0,018	0,020	0,023	0,029	0,040	
1	0,018	0,020	0,022	0,024	0,026	0,028	0,032	0,042	0,056	
0,5	0,030	0,032	0,034	0,038	0,042	0,046	0,052	0,066	0,084	
température 70° C										

Concentrations		Longueurs d'onde ($\bar{A}$)								
		2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230	
mol./lit										
5,5	0,008	0,009	0,010	0,011	0,012	0,013	0,016	0,022		
4	0,010	0,010	0,011	0,012	0,014	0,015	0,019	0,026		
3	0,011	0,012	0,013	0,014	0,015	0,017	0,021	0,029		
2	0,013	0,014	0,015	0,017	0,019	0,021	0,025	0,034		
1	0,019	0,021	0,023	0,025	0,027	0,030	0,036	0,048		
0,5	0,032	0,034	0,036	0,040	0,044	0,050	0,058	0,074		
température 80° C										

Concentrations		Longueurs d'onde ($\bar{A}$)								
		2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230	
mol./lit.										
5,5	0,009	0,009	0,010	0,011	0,012	0,014	0,019	0,026		
4	0,010	0,011	0,011	0,013	0,014	0,016	0,021	0,030		
3	0,011	0,012	0,013	0,014	0,016	0,018	0,023	0,033		
2	0,014	0,015	0,016	0,017	0,019	0,022	0,027	0,038		
1	0,020	0,022	0,024	0,026	0,028	0,032	0,040	0,052		
0,5	0,034	0,036	0,038	0,044	0,048	0,052	0,064	0,084		
température 90° C										

d) *Conclusions.* — Les considérations développées dans l'étude des solutions d'acide chlorhydrique sont encore valables et l'étude des réseaux de courbes $\epsilon = f(C)$ conduit à une interprétation analogue ⁽¹⁾.

C. *Solutions non aqueuses.* — On a mesuré la conductibilité électrique des solutions de chlorure de sodium dans la glycérine. J'ai choisi ce solvant qui m'a semblé satisfaire aux conditions indiquées plus haut.

Le spectre d'absorption de la glycérine « pure » commerciale présente des bandes appartenant sans doute à des composés éthyléniques particulièrement l'acroléine (cliché 8a, pl. II). Sur les conseils de M. DARMOIS j'ai essayé (135) le procédé de purification suivant dont l'expérience a montré l'efficacité. La glycérine est agitée mécaniquement pendant plusieurs heures avec du chlore sec purifié par liquéfaction et distillation fractionnée : les liaisons éthyléniques des impuretés sont détruites. On distille ensuite plusieurs fois dans le vide, en prenant soin d'éliminer les têtes et les queues. Les bandes ont disparu dans le spectre et l'absorption générale a considérablement diminué.

La glycérine ne présente pas d'effet de température sensible, sous 2 cm. d'épaisseur jusqu'à 150°. Au-dessus, l'absorption croît très vite et subsiste après refroidissement : ce

(1) J'avais constaté que l'addition d'acide chlorhydrique à une solution aqueuse de chlorure, particulièrement de chlorure de lithium dont la solubilité est grande, provoque l'élargissement et l'augmentation d'intensité de la bande d'absorption située vers 2700 Å. De plus, j'avais remarqué l'accroissement de ces effets avec le temps jusqu'à un maximum atteint en quelques jours.

Mlle TOURNAIRE (128) a étudié systématiquement ce phénomène. Elle a montré que l'introduction de 1/200^e en volume d'acide concentré dans les solutions de chlorure de lithium d'égale concentration est suffisante pour produire une augmentation d'intensité de la bande de l'ordre de 20 o/o.

phénomène est évidemment dû à un commencement de décomposition ⁽¹⁾ (cliché 8 b, pl. II).

L'absorption des solutions de chlorure de sodium dans la glycérine présente les mêmes caractères généraux que celle des solutions aqueuses. Le tableau XXI renferme les valeurs comparées du coefficient d'extinction dans les mêmes conditions de concentration et de température pour les deux solutions.

Conclusions. — On voit que les coefficients d'extinction du chlorure de sodium en solution dans la glycérine sont très supérieurs à ceux du même chlorure en solution aqueuse. Ce résultat met une fois de plus en évidence le rôle du solvant dans les phénomènes d'absorption (cliché 9, pl. II). Le tracé des courbes $k = f(\lambda)$ (fig. 21) fait encore ressortir plus nettement les différences observées.

Comme pour l'acide chlorhydrique, il y aurait lieu d'effectuer une série de recherches dans cet ordre d'idées avec divers solvants bien choisis.

⁽¹⁾ On sait qu'en chauffant la glycérine sous la pression atmosphérique, il se forme de l'acroléine $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ et des polyglycérides, corps mal connus, résultant de la soudure, avec élimination d'eau, de plusieurs molécules de glycérine.

TABLEAU XXI

*Solution de chlorure de sodium dans la glycérine.
Coefficients d'extinction*

Tempé- ratures	Longueurs d'onde (Å)									
	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230	2 200	
120°	0,150	0,185	0,240	0,300	0,380					
110°	0,145	0,175	0,225	0,280	0,350					
100°	0,135	0,160	0,210	0,260	0,320	0,400				
90°	0,130	0,160	0,198	0,245	0,295	0,360				
80°	0,125	0,145	0,185	0,230	0,270	0,325	0,400			
70°	0,122	0,140	0,175	0,215	0,255	0,300	0,360			
60°	0,116	0,132	0,165	0,200	0,240	0,280	0,330	0,395	0,470	
40°	0,108	0,120	0,148	0,175	0,205	0,240	0,280	0,320	0,370	
20°	0,100	0,110	0,133	0,158	0,180	0,205	0,230	0,260	0,290	

(concentration 1, 2 mol./lit.)

*Solution aqueuse de chlorure de sodium.
Coefficients d'extinction*

Tempé- ratures	Longueurs d'onde (Å)									
	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230	2 200	2 170
90°	0,021	0,022	0,024	0,026	0,028	0,032	0,040	0,056		
80°	0,019	0,020	0,022	0,024	0,026	0,029	0,036	0,048		
70°	0,018	0,019	0,021	0,022	0,024	0,027	0,031	0,041	0,056	
60°	0,016	0,018	0,019	0,021	0,023	0,025	0,028	0,035	0,047	
40°	0,015	0,016	0,017	0,019	0,020	0,022	0,025	0,029	0,036	0,054
20°	0,014	0,015	0,016	0,017	0,018	0,020	0,022	0,025	0,030	0,038

(concentration 1, 2 mol./lit.)

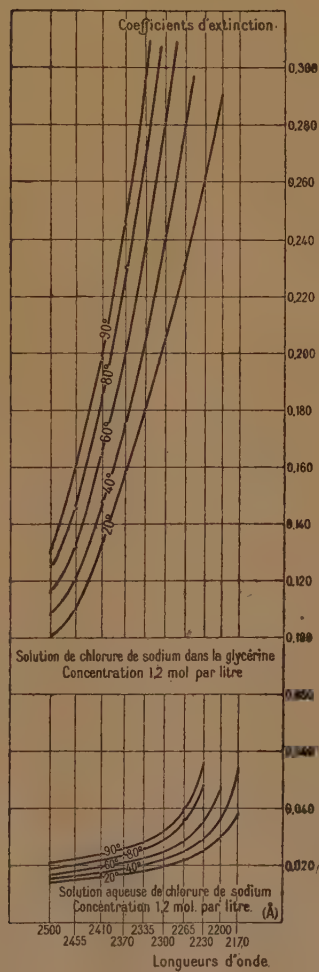


Fig. 21.

D. Sel gemme. — On trouve assez fréquemment dans la Nature des cristaux de sel gemme volumineux et très transparents. La pureté de certains échantillons est remarquable. J'ai choisi spécialement, en vue de ces recherches, un bloc d'une grande limpidité duquel ont été détachées deux lames à faces parallèles de 2 et de 4 cm. d'épaisseur ⁽¹⁾. Afin d'éviter l'altération de leur surface, elles ont été maintenues fortement serrées entre deux plaques de quartz. Pour mesurer exactement leur température, j'ai creusé dans la partie supérieure, à l'aide d'une fraise sphérique, de dentiste, une cavité assez profonde pour contenir le réservoir du thermomètre. Ce moyen évite tout risque de rupture du cristal. Le contact était assuré avec un peu de mercure (135).

Coefficient d'extinction. — J'ai déterminé le coefficient d'extinction K du sel gemme par la méthode différentielle exposée dans les préliminaires.

D'autre part, j'ai préparé une solution aqueuse saturée de sel gemme avec des fragments provenant de la taille du cristal, et soigneusement lavés à l'eau pure.

Le coefficient d'extinction K a été comparé, pour diverses longueurs d'onde, et dans les mêmes conditions d'épaisseur et de température.

1° A celui du sel gemme, en solution aqueuse saturée k .

2° A celui du chlorure de sodium pur, en solution aqueuse également saturée : k' .

Les résultats sont indiqués dans le tableau XXII.

Conclusions. — Les lois $K=f(\lambda)$; $k=f(\lambda)$; $k'=f(\lambda)$ sont différentes et le cristal est plus transparent que la solution.

Le sel gemme ne présente pas l'effet de température ⁽²⁾ alors que sa solution aqueuse le montre aussi nettement que

(1) Je remercie MM. STEIBEL et DUVAL, directeurs de l'Optique Scientifique, d'avoir mis leur collection à ma disposition.

(2) Entre 20 et 200° C., le four à résistance utilisé ne permettant pas de dépasser cette température.

Sel gemme.

TABLEAU XXII

Coefficients d'extinction

Tempé- ratures	Longueurs d'onde (Å)															
	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230	2 200	2 170	2 140	2 110	2 080	2 055	2 030	2 010
K =	0,032	0,033	0,035	0,038	0,040	0,045	0,050	0,058	0,065	0,078	0,090	0,105	0,120	0,130	0,145	0,155
																0,165

Solution aqueuse de sel gemme à 5,5 mol./lit.

Coefficients d'extinction

Tempé- ratures	Longueurs d'onde (Å)															
	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230	2 200	2 170						
90°						0,086	0,120	0,190	0,370							
80°						0,080	0,105	0,160	0,270							
70°						0,074	0,094	0,130	0,210							
60°						0,070	0,084	0,110	0,170	0,300						
40°						0,061	0,070	0,085	0,120	0,190						
20°						0,056	0,065	0,075	0,090	0,120						

Solution aqueuse de chlorure de sodium pur à 5,5 mol./lit.

Coefficients d'extinction

Tempé- ratures	Longueurs d'onde (Å)															
	2 500	2 455	2 410	2 370	2 335	2 300	2 265	2 230	2 200	2 170						
90°	0,043	0,045	0,049	0,053	0,059	0,071	0,092	0,126								
80°	0,041	0,043	0,047	0,051	0,056	0,065	0,079	0,106								
70°	0,040	0,042	0,045	0,049	0,054	0,060	0,072	0,093	0,148							
60°	0,039	0,041	0,044	0,048	0,052	0,058	0,066	0,083	0,118							
40°	0,037	0,038	0,041	0,043	0,048	0,052	0,060	0,070	0,088	0,146						
20°	0,035	0,036	0,038	0,040	0,044	0,048	0,054	0,062	0,074	0,090						

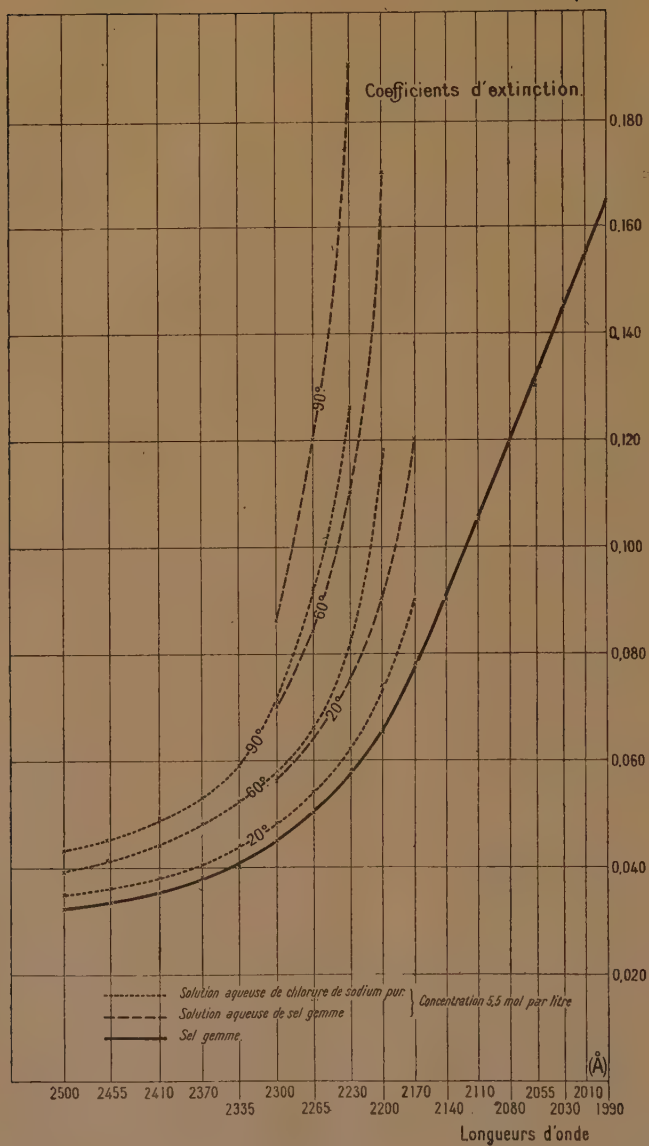


Fig. 22.

celle de chlorure de sodium pur (cliché 10, pl. II). Il faut donc admettre qu'il existe une différence essentielle entre la nature des particules absorbantes dans ClNa cristallisé et dans sa solution aqueuse.

La figure 22 montre la différence d'allure des variations de K de k et de k' en fonction de la longueur d'onde.

La solution de sel gemme se montre plus absorbante que celle de chlorure de sodium pur, ce qui s'explique aisément par les traces d'impuretés dont un corps naturel n'est jamais exempt.

Comme on l'a vu plus haut, on a préparé des lames cristallines synthétiques. Il y aurait certainement intérêt à reprendre une série d'expériences de ce genre sur des corps judicieusement choisis, à partir de solutions très bien purifiées. Une difficulté serait d'éviter l'altération de la substance au cours de la formation du cristal. On a signalé par exemple, que les cristaux artificiels de bromure de potassium sont susceptibles de contenir du brome libre : les mesures risqueraient donc d'être parfois grossièrement faussées.

CHAPITRE III

Comparaison des spectres de l'acide chlorhydrique et des solutions aqueuses de chlorures

Afin de pouvoir tirer de ce qui précède, des conclusions générales, comparons les coefficients d'extinction k de l'acide chlorhydrique et des solutions aqueuses des chlorures étudiés à égalité de concentration en ions Cl^- (136).

A. — Dans ces conditions, à toute température, entre $+ 20$ et $+ 90^\circ \text{C.}$:

1° Les solutions d'acide chlorhydrique sont plus transparentes que celles des chlorures alcalins ⁽¹⁾ dans l'ultra-violet moyen, mais plus absorbantes au voisinage de la bande.

La longueur d'onde, pour laquelle se produit l'inversion, varie avec le cation et la température. Si le phénomène existe également, dans le cas des chlorures alcalino-terreux, les longueurs d'onde d'inversion sont situées dans le proche ultra-violet.

A titre d'exemple, les figures 23, 24, 25 indiquent les variations de $k = f(\lambda)$ à diverses températures pour l'acide et les sels dans le cas d'une concentration choisie

⁽¹⁾ Le chlorure d'ammonium se montre à cet égard voisin du chlorure de potassium.

égale à 3 ions Cl^- par litre afin que tous les cations soient représentés.

2° Les chlorures alcalins sont plus absorbants que les alca-

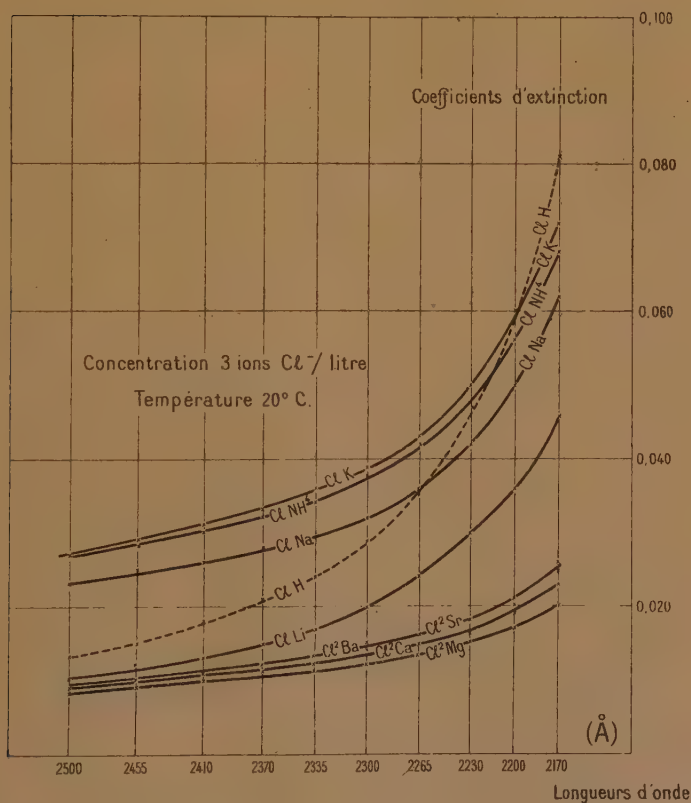


Fig. 23.

lino-terreux et les deux groupes sont bien distincts. Dans chacun, les écarts entre les coefficients d'extinction des divers sels sont particulièrement nets près de la bande d'absorption.

Assez marqués dans le cas des alcalins, surtout ClLi et ClNa ils sont beaucoup moins sensibles pour les alcalino-terreux :

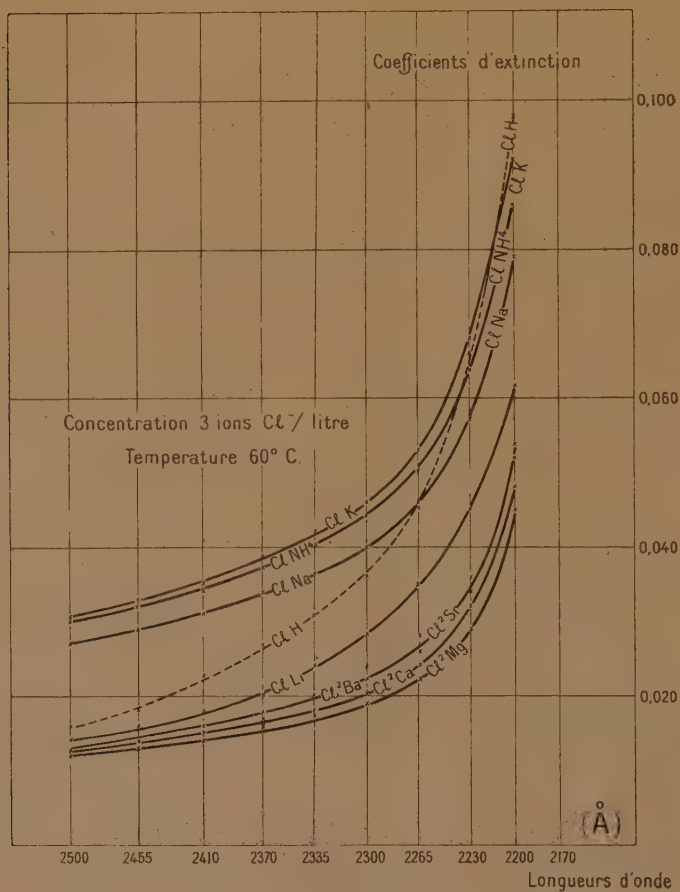


Fig. 24.

on ne peut pratiquement distinguer l'un de l'autre les spectres de Cl_2Ba , Cl_2Sr , Cl_2Ca que dans l'ultra-violet lointain

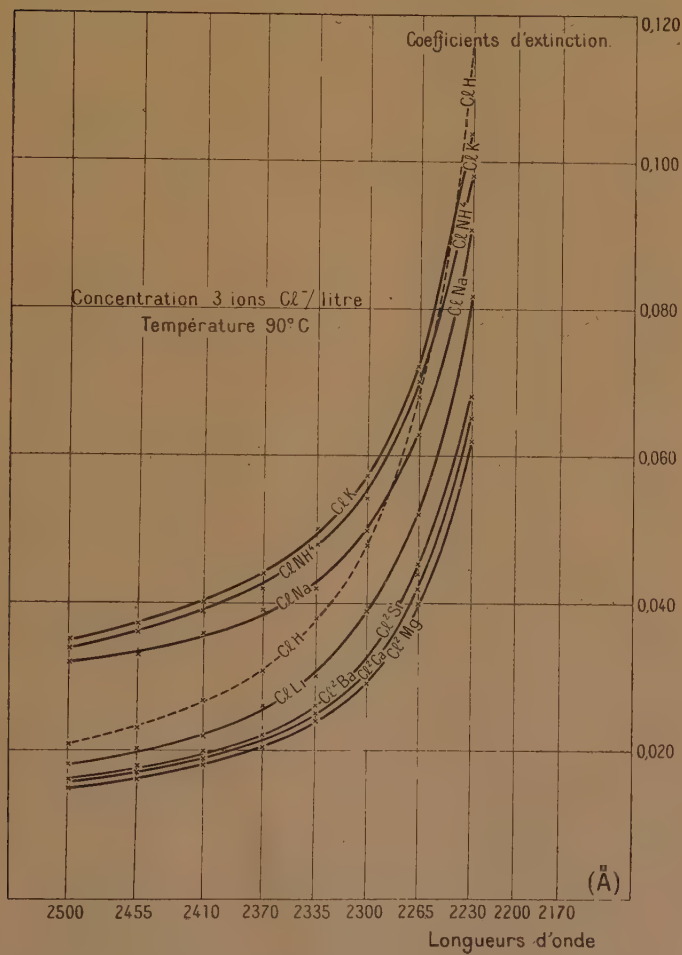


Fig. 25.

sur le bord de la bande, mais k croît alors en fonction de la longueur d'onde avec une telle rapidité que les mesures perdent toute précision.

Pour toute longueur d'onde, le coefficient d'extinction des

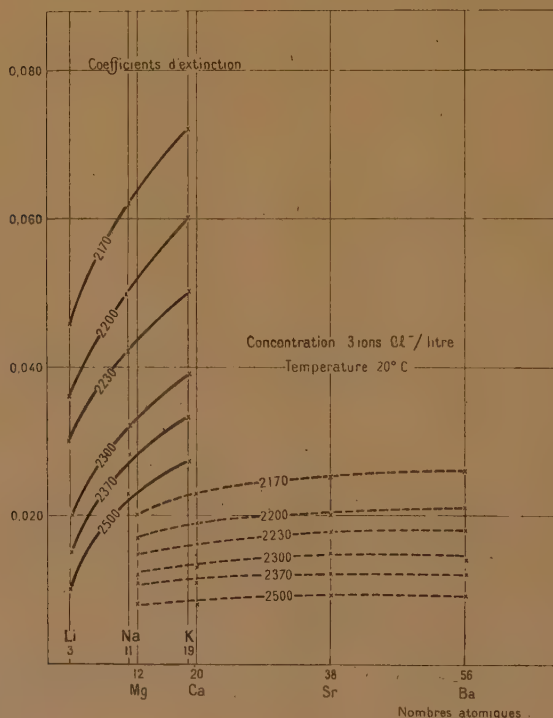


Fig. 26.

chlorures croît d'abord avec le nombre atomique Z du cation, d'autant plus vite que la longueur d'onde est plus petite et la température plus grande puis tend vers une limite quand le nombre atomique augmente.

Les figures (26, 27, 28) représentent quelques courbes

$k = f(Z)$ dans les mêmes conditions de concentration et de température que précédemment.

3° Quand la concentration croît, le coefficient d'extinction

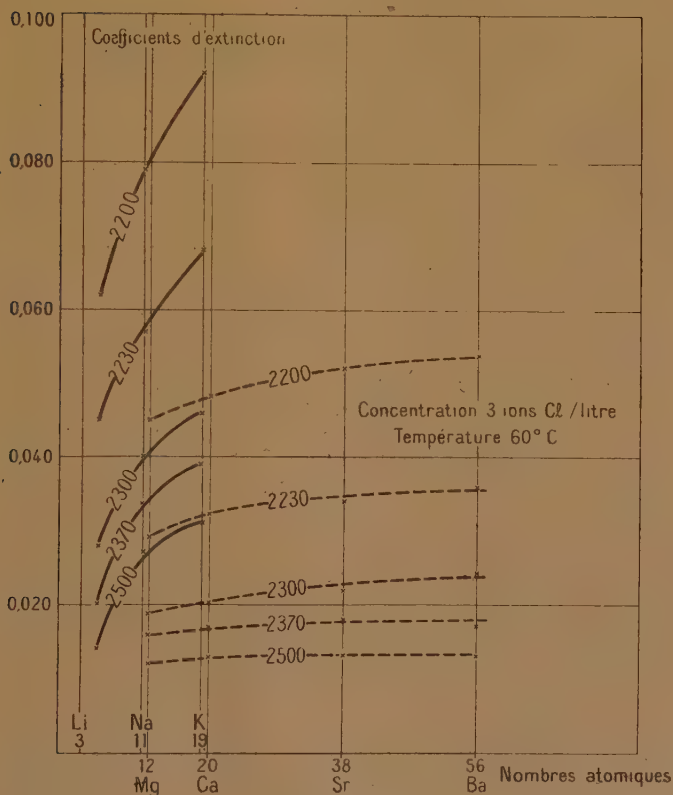


Fig. 27.

augmente d'autant plus rapidement que le nombre atomique du cation est plus grand la longueur d'onde plus petite et la température plus élevée.

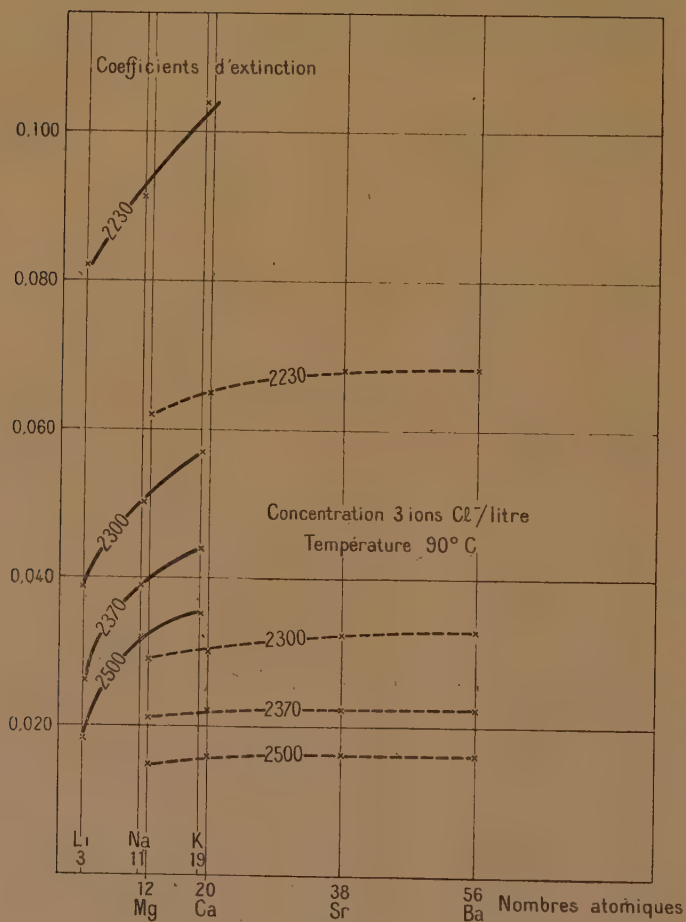


Fig. 28.

Les figures (29, 30, 31, 32) montrent bien ces particularités.

B. — Le coefficient d'extinction croît en fonction de la température. Dans l'ultra-violet lointain on remarque un

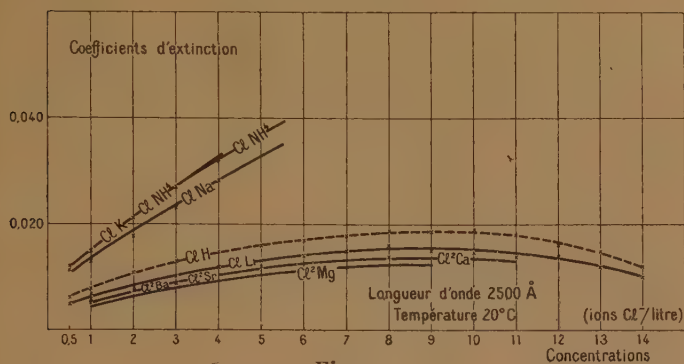


Fig. 29.

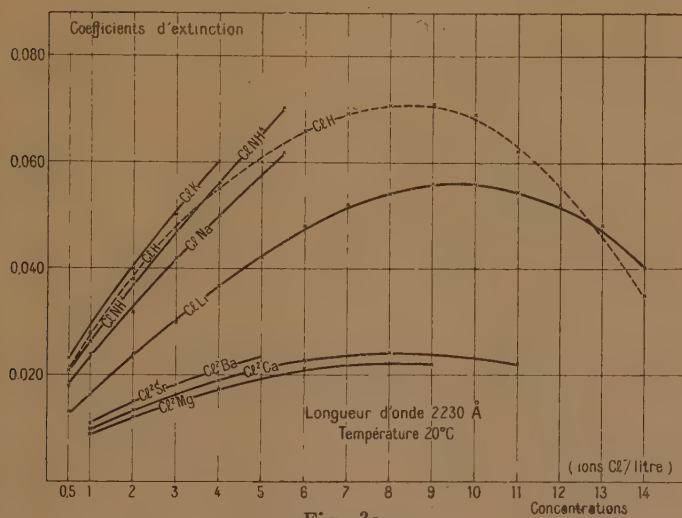


Fig. 30.

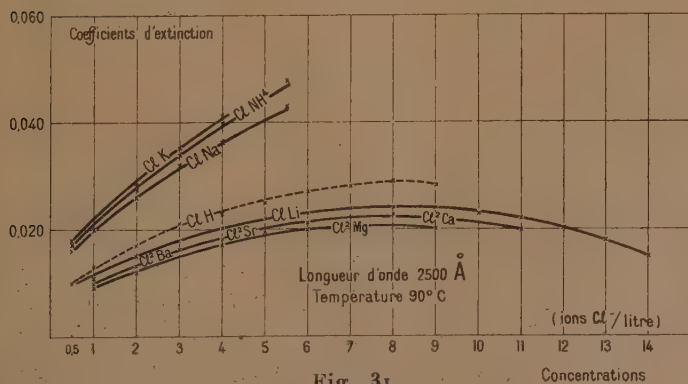


Fig. 31.

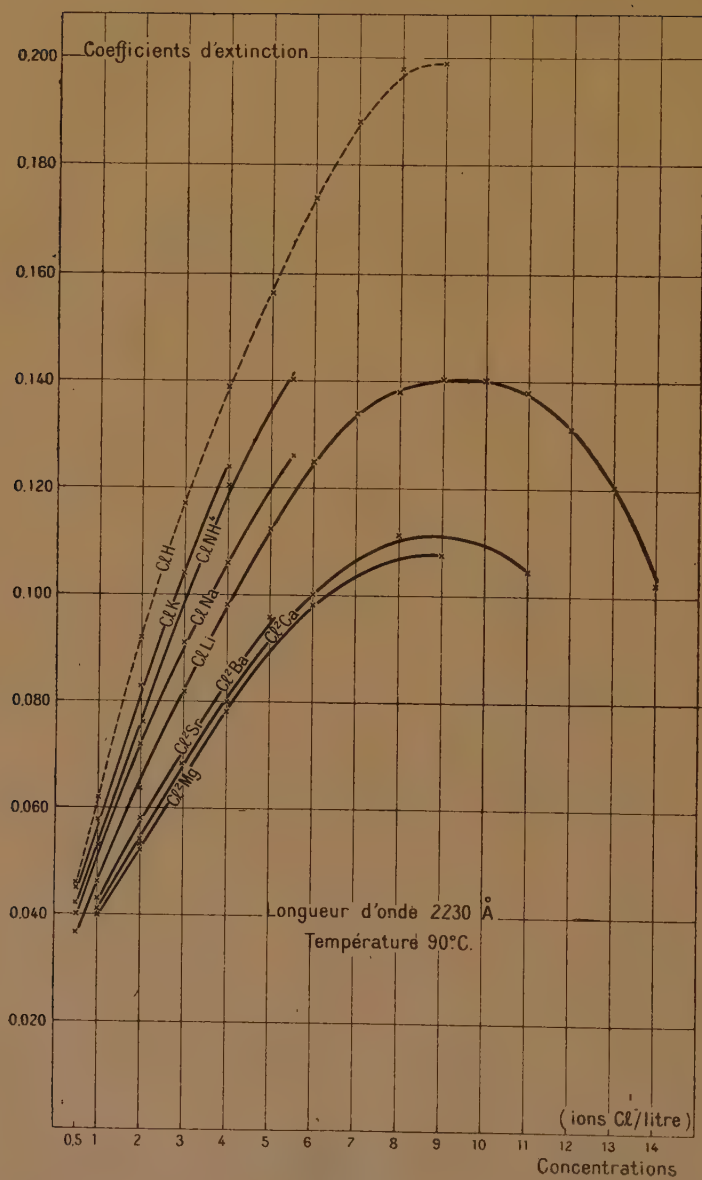


Fig. 32.

accroissement plus grand pour l'acide que pour les sels et, d'autant plus rapide que le cation est moins hydraté.

La figure 33 met ce résultat en évidence.

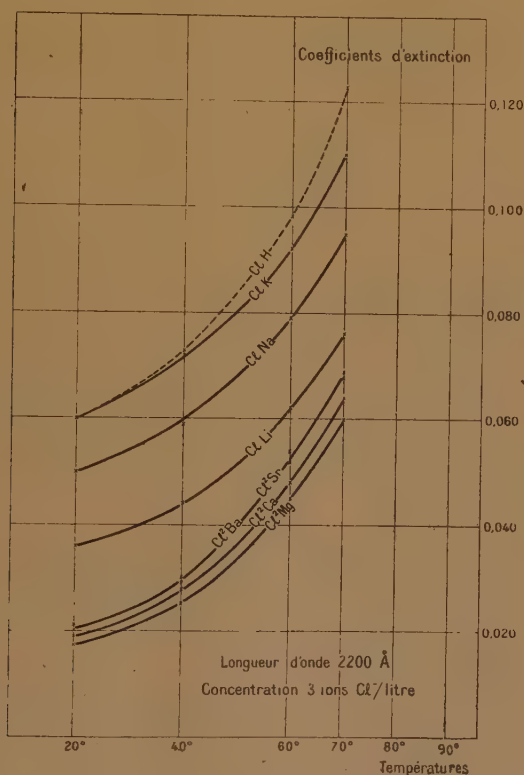


Fig. 33.

TROISIÈME PARTIE

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

CHAPITRE PREMIER

Généralités.

A la suite des travaux effectués au cours de ces dernières années sur les propriétés électriques et optiques des électrolytes (conductibilité, réfraction moléculaire, pouvoir rotatoire, absorption dans l'infra-rouge, le spectre visible et l'ultra-violet) ⁽¹⁾, les hypothèses d'ARRHÉNIUS, encore satisfaisantes pour l'étude des électrolytes faibles, peu dissociés, se sont révélées insuffisantes pour expliquer les anomalies des électrolytes forts.

NOYES, BJERRUM et HANTZSCH furent conduits à admettre que de tels électrolytes étaient entièrement dissociés.

VAN LAAR et BJERRUM introduisirent la considération des forces interioniques.

DEBYE, MILNER et leurs collaborateurs ⁽²⁾ montrèrent que si, dans les électrolytes faibles, les forces électrostatiques s'exerçant entre les ions ne jouent pratiquement aucun rôle, il en est tout autrement pour les électrolytes forts. En particulier, ces forces imposent une certaine régularité dans la

(1) Le nombre de mémoires traitant de ces questions est considérable. La bibliographie se trouve dans l'ouvrage de FALKENHAGEN, *Électrolytes*, p. 105 (Alcan, édit.).

(2) HÜCKEL, ONSAGER, FALKENHAGEN, La liste très complète des publications de tous ces auteurs est donnée dans : FALKENHAGEN, *Électrolytes*, p. III.

répartition des ions : autour d'un ion négatif, les cations sont en moyenne beaucoup plus rapprochés que les autres ions négatifs, et l'ensemble équivaut à une atmosphère positive, située à une certaine distance de l'ion négatif⁽¹⁾. La distance moyenne d'approche varie selon la nature des cations, à cause de leurs dimensions propres.

Cette théorie a rendu compte des phénomènes dans le cas des électrolytes forts en solution très diluée. Quand on considère les solutions concentrées, il n'en est plus de même. DEBYE et HÜCKEL (138) tentèrent de perfectionner la théorie précédente, cependant des difficultés subsistaient. Pour les résoudre, on a supposé une association et une déformation des ions.

Quand on passe, à concentration et température constantes, d'un acide à ses sels ou d'un sel à l'autre, la nature du cation seule est changée ; les propriétés de l'électrolyte varient. Pour rendre compte des grandes différences observées entre les réfractions moléculaires des cations et des anions, FAJANS et JOSS (139), HÜTTIG et KELLER (54), ont admis que les anions subissent, en présence de divers cations, une déformation variable pour chacun d'eux. Il est vraisemblable qu'elle est produite par le champ électrique des cations voisins.

A priori, pour une distance déterminée, ce champ dépend de leurs rayons. Or, ils sont très différents, selon la méthode choisie pour les obtenir. WASASTJERNA (140), d'après certaines considérations sur la réfraction, a donné les nombres suivants en angströms :

Li	Na	K	Rb	Cs	Mg	Ca	Sr	Ba
0,72	1,01	1,30	1,50	1,75	0,75	1,02	1,20	1,40

Calculant ces rayons en appliquant la loi de STOKES sur

⁽¹⁾ Les propriétés de cette « atmosphère ionique » ou « nuage d'ions » ont encore permis d'expliquer l'influence du champ sur la conductibilité (WIEN) (137) ainsi que celle de la fréquence.

les mobilités, HARTLEY et RAIKES (141) trouvent en solution aqueuse :

Li	Na	K	Rb	Cs	Mg	Ca	Sr	Ba
2,30	1,79	1,22	1,17	1,17	3,44	3,05	3,04	2,83

En solution alcoolique :

Li	Na	K	Rb	Cs	Mg	Ca	Sr	Ba
3,78	3,27	2,78	2,60	2,40	5,19	4,98	5,06	4,93

On explique ces écarts et d'autres phénomènes (JONES et GETMANN (142), par la solvation des ions : les molécules du solvant sont fixées sur eux grâce à une valence secondaire. Considérons le cas de l'eau : les molécules sont fixées sur les cations par l'intermédiaire de l'oxygène. Pour les anions, au contraire, la fixation a lieu par l'hydrogène. Par suite du caractère très déformable de l'ion O^- — l'hydratation des cations est beaucoup plus stable que celle des anions. Elle est d'autant plus forte que leur charge électrique est plus grande et leur rayon atomique plus petit. Il s'établit une sorte de compensation entre l'augmentation du rayon total par hydratation et la diminution du rayon atomique.

On a déterminé le nombre des molécules d'eau fixées sur les ions, les moyennes trouvées sont les suivantes (143) :

Cl	H	Li	Na	K	Mg	Ca	Sr	Ba
4	1	13	8	4	13	10	8	4

Le champ électrique du cation hydraté dépend donc de son rayon atomique et de son état d'hydratation.

Si le rayon augmente, le champ diminue. Si l'hydratation est forte, le champ est petit. Et inversement.

Les deux causes agissant ensemble déterminent un champ que nous appellerons : champ résultant. C'est lui qui produit la déformation de l'ion négatif. Certains auteurs (MÜLLER, GRONWALL, LA MER et SANDVED, etc...)(¹) expliquent

(¹) Voir FALKENHAGEN, *Électrolytes*, p. 263.

l'existence d'ions associés par les actions électrostatiques. BJERRUM l'introduit comme une hypothèse supplémentaire qui s'est montrée plus féconde. Le processus d'association consiste sans doute en une modification des trajectoires électroniques (changement de l'excentricité, etc...). Sous l'influence de toute cause favorisant le rapprochement des ions, la déformation s'accroît et peut devenir assez profonde pour que l'orbite déformée soit moins stable qu'une orbite entourant les deux noyaux. On pourrait même passer ainsi de la liaison hétéropolaire à la liaison homopolaire. Pour les concentrations très élevées et les solvants de faible constante diélectrique, BJERRUM est conduit à supposer que des associations d'ions plus complexes peuvent remplacer les ions associés par paires. Il est évident que la nature des constituants de l'électrolyte, leur nombre, leur quantité relative dépendent du corps étudié, du solvant, de la concentration et de la température.

CHAPITRE II

Application aux spectres de l'acide chlorhydrique et des solutions de chlorures.

Solutions aqueuses. — *Variations de l'absorption en fonction de la longueur d'onde.* — On admet, d'après FRANCK et SCHEIBE (144) que le spectre d'absorption est vraisemblablement un spectre d'affinité électronique : l'acte élémentaire de l'absorption est l'arrachement d'un électron aux ions Cl^- . On obtient ainsi des atomes de chlore. L'énergie nécessaire se compose de la somme de l'affinité électronique de l'halogène, du travail d'hydratation de l'ion et de l'énergie de polarisation des molécules d'eau; le tout diminué des chaleurs de dissolution de l'atome de Cl formé et de l'électron détaché. Si ν_0 est la fréquence de la radiation absorbée et h la constante de Planck, l'expression de l'énergie nécessaire et suffisante pour extraire l'électron est :

$$W = h\nu_0.$$

En réalité, l'énergie totale absorbée est plus grande et l'excès communique aux électrons une énergie cinétique variable de l'un à l'autre. Des radiations de fréquence supérieure à ν_0 manquent dans le spectre et on constate l'existence d'une bande d'absorption.

Ainsi libérés, ces électrons peuvent par exemple se fixer momentanément sur une molécule d'eau voisine de Cl^- en donnant un atome H et un ion OH^- (HABER) (145) puis être repris par l'atome de Cl, avec émission d'énergie probablement dans l'infra-rouge.

Dans des conditions déterminées, de concentration et de

température, les ions Cl^- sont déformés par le champ électrique des cations : les trajectoires de leurs électrons se trouvent modifiées, ceux-ci sont moins mobiles, leur extraction exige une énergie d'autant plus faible que le champ des cations est plus grand. La bande d'absorption est située vers des longueurs d'onde plus grandes.

Parmi les cations des corps étudiés, c'est dans le cas de H^+ que le champ est le plus intense ; dans le spectre de l'acide, le bord de la bande est plus rapproché du visible que dans les spectres des chlorures.

Les champs décroissent ensuite pour les cations alcalins, dans l'ordre K^+ , Na^+ , Li^+ . Dans les spectres des chlorures correspondants, le bord de la bande se déplace de plus en plus vers l'ultra-violet.

Pour les cations alcalino-terreux, le champ de Mg^{++} est le plus petit, le bord de la bande d'absorption du chlorure de magnésium est situé le plus loin dans l'ultra-violet. La similitude presque complète des spectres de Cl^2Ba , Cl^2Sr et Cl^2Ca , s'explique par des valeurs très voisines des champs des cations Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} , corrélatrice de celle des rayons de leurs ions en solution aqueuse.

Quant à l'absorption générale, faible d'ailleurs, dans l'ultra-violet moyen, l'explication serait la suivante : une partie du rayonnement incident est diffusé à l'intérieur du milieu qu'il traverse. Les ions libres et associés, les molécules du solvant ... subissent une pression de radiation qui se manifeste par des forces désordonnées tendant à augmenter leur agitation. L'énergie absorbée est évidemment fonction de la nature du milieu traversé, de la concentration et de la température ; elle est dissipée sous forme calorifique (146). On conçoit que pour l'acide chlorhydrique, l'allure de la courbe $k = f(\lambda)$ puisse être, dans cette région, différente de celles des chlorures.

Influence de la concentration. — En solution très étendue, les ions Cl^- sont éloignés les uns des autres ainsi que des

cations dont l'influence sur eux est négligeable⁽¹⁾. Il n'existe aucune tendance à l'association ni à la déformation : les spectres de l'acide et des sels sont pratiquement identiques.

Quand la solution devient plus concentrée,

1° Le nombre des ions Cl^- augmente : l'absorption tend à s'accroître ;

2° Le nombre des cations augmente aussi ; les ions sont plus rapprochés. Les ions Cl^- sur lesquels les molécules d'eau ne sont pas fortement fixées, subissent une désolvation partielle. L'énergie nécessaire pour extraire un électron devient plus grande ; la bande tend à se déplacer vers l'ultra-violet ;

3° Les cations peuvent également s'approcher en moyenne plus près des ions Cl^- , les déforment davantage et il en résulte une tendance à un déplacement de la bande vers le visible ;

4° D'autre part, les ions étant plus rapprochés, il se forme des associations et des séparations momentanées en nombre tel que, pour une concentration et une température déterminées, il s'établit un équilibre statistique ; ainsi, il y a toujours le même nombre d'associations présentes à chaque instant, dans un volume donné de solution. Les électrons d'un certain nombre d'ions Cl^- étant engagés dans les liaisons il en résulte que l'absorption tend à diminuer.

L'aspect observé est la résultante des quatre effets précédents.

On peut se demander quel est le nombre des variétés de particules absorbantes existant dans une solution d'acide chlorhydrique ou de chlorures. Le problème présente beaucoup d'analogies avec celui qui s'est présenté autrefois à propos de l'augmentation du pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]$ de l'acide tartrique avec la dilution et la température.

(1) DAVIES (147) admet l'ionisation totale dans l'acide chlorhydrique pour des concentrations inférieures à 0,002 mol./litre.

En 1858, ARNDSSEN (148) a montré que tout se passe comme si la solution aqueuse de cet acide contenait un mélange en proportions variables, de deux formes actives à rotations opposées et de dispersions rotatoires différentes. En appliquant la règle d'additivité de BIOT, sous une forme géométrique, indiquée antérieurement par M. E. DARMOIS (149), M. BRUHAT (150) a montré que les variations de $[\alpha]$ avec la concentration dans les solutions aqueuses d'acide tartrique,

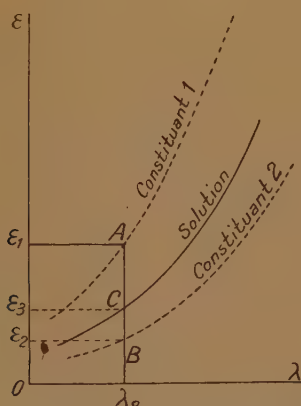


Fig. 34.

et avec la température pour l'acide surfondu, sont convenablement représentées par cette hypothèse.

Or, le coefficient d'extinction moléculaire de l'acide chlorhydrique et des chlorures croît, comme nous l'avons vu, avec la dilution et la température. Il était naturel de rechercher si l'hypothèse de deux sortes de particules absorbantes suffisait à expliquer les résultats expérimentaux.

Construisons (fig. 34) la courbe :

$$\varepsilon = f(\lambda)$$

pour une solution contenant n g. de corps dissous par litre à une température donnée.

Supposons que cette solution soit constituée par le mélange de deux sortes de particules dans les proportions de n_1 g. et n_2 g. par litre. A chacune d'elles correspondrait une courbe $\varepsilon = f(\lambda)$. Soient respectivement ε_1 et ε_2 leurs coefficients d'extinction moléculaire pour la longueur d'onde λ_0 . Soit ε_3 celui de la solution pour la même longueur d'onde. D'après une règle analogue à celle de Biot, on a :

$$\varepsilon_3 = \frac{\varepsilon_1 n_1 + \varepsilon_2 n_2}{n_1 + n_2}.$$

Considérons le rapport :

$$\frac{\overline{CA}}{\overline{CB}} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}.$$

Remplaçons ε_3 par sa valeur en tenant compte que $n_2 = n - n_1$, on obtient :

$$\frac{\overline{CA}}{\overline{CB}} = \frac{n - n_1}{-n_1}.$$

Cette quantité est constante pour toutes les longueurs d'onde.

Il est facile de généraliser ce résultat pour les courbes $\varepsilon = f(\lambda)$ des réseaux construits précédemment : une solution de concentration C pouvant toujours être considérée comme le mélange en proportions convenables de deux solutions de concentrations C_1 et C_2 . Mesurons sur ces graphiques les différences entre les ordonnées de deux courbes et celle d'une troisième pour la même longueur d'onde, puis calculons le rapport de ces différences. En reprenant l'opération, pour d'autres longueurs d'onde, on constate qu'il demeure sensiblement constant.

Dans les limites de précision des mesures faites sur les solutions moyennement concentrées d'acide chlorhydrique et de chlorures, la considération de deux sortes de particules, dont on se donne les absorptions spécifiques paraît donc nécessaire et suffisante pour rendre compte des varia-

tions observées. Le rôle des ions Cl^- (plus ou moins hydratés) demeure prépondérant dans les solutions étendues. Quand la concentration augmente, l'effet des autres particules se manifeste. Nous avons vu que pour diverses raisons, on avait été conduit à admettre l'existence dans les solutions concentrées d'associations ioniques selon les idées développées par BJERRUM. Cette hypothèse paraît bien susceptible de fournir une interprétation des résultats expérimentaux,

Influence de la température. — 1° GHOSH (151) avait établi l'expression de l'énergie électrique d'une solution en admettant que la distance moyenne entre deux ions de signe contraire pouvait être calculée à partir de leur distribution réticulaire dans les cristaux, révélée par l'analyse aux rayons X. Or, cette distribution est peu influencée par la température, alors que la distance moyenne des ions d'une solution en dépend certainement beaucoup. Il est indispensable, pour calculer cette distance, de faire intervenir la différence entre les probabilités de présence d'un ion de même signe ou de signe contraire à une distance déterminée d'un ion donné : on constate alors le rôle important de la température. Il en résulte dans la solvation des ions et le nombre de leurs associations des changements analogues à ceux indiqués pour l'étude de l'influence de la concentration. Par suite, le spectre subit des modifications du même ordre que celles dont il a été question.

2° Une élévation de température facilite, à cause de l'agitation thermique, la désolvation des ions ; celle des ions Cl^- tend à déplacer la bande vers l'ultra-violet. Chez les cations, cette désolvation est d'autant plus facile que le cation considéré est moins hydraté ; en tout cas, leur champ augmente. Ils peuvent s'approcher beaucoup plus près des ions Cl^- : la déformation de ces derniers devient très importante, la bande tend à se déplacer vers le visible.

3° Si l'agitation croissante des ions, quand la température s'élève, peut favoriser, dans une certaine mesure, les

associations signalées plus haut, elle peut également les détruire. Le fait que l'absorption passe par un maximum sensiblement pour la même concentration à toutes les températures, semble indiquer que le nombre des associations ioniques par unité de volume, dépend surtout de la concentration.

Dans le cas de l'acide chlorhydrique, le cation est très petit et faiblement hydraté : le champ est intense, l'effet de température est maximum. Ces considérations rendent également compte des différences constatées dans le cas des chlorures pour lesquels, comme nous l'avons vu, l'influence de la température est d'autant plus marquée que le cation est moins hydraté.

Solutions non aqueuses. — Nous rappellerons d'abord que les liquides à constante diélectrique élevée, sont fortement ionisants, tandis que c'est l'inverse pour les liquides à constante diélectrique faible. D'autre part, quand on introduit du chlorure de sodium dans deux solvants aussi dissemblables que l'eau et la glycérine, les édifices formés par les ions entourés d'un certain nombre de molécules du solvant, ont des rayons et des champs résultants très différents. La distance moyenne d'approche, la déformation de l'ion Cl^- dans ces conditions, ne sont pas identiques.

Une variation de température produit toujours les effets décrits précédemment mais leur intensité dépend nécessairement de la nature du solvant. On s'explique ainsi que l'allure générale des phénomènes subsiste, mais que les valeurs des coefficients d'extinction moléculaire ne soient pas les mêmes dans les divers solvants.

Gaz chlorhydrique liquéfié. — Nous avons vu qu'il absorbe beaucoup plus que ses solutions aqueuses. D'autre part, la transparence de celles-ci augmente quand la concentration dépasse 8,5 mol. par litre. On doit en conclure que le gaz chlorhydrique liquéfié n'absorbe pas comme le ferait une solution renfermant, dans le même volume, le même nombre de molécules.

D'une façon plus précise, la densité du gaz liquéfié étant 1,193, sa masse moléculaire 36,5 g. et, par suite, sa concentration :

$$C = \frac{1,193}{36,5} \times 1000 = 32,7 \text{ mol./litre,}$$

on ne peut comparer le gaz chlorhydrique liquéfié à une solution de cette concentration.

Ces conclusions sont d'ailleurs en accord avec ce que nous savons de la différence de structure des liquides purs et des solutions. En particulier, le gaz chlorhydrique liquéfié ne contient pas d'ions. Cependant, pour aller plus loin, il serait indispensable de posséder des données plus complètes sur la constitution des liquides. Des recherches sont actuellement poursuivies de divers côtés à ce sujet : on a été conduit à supposer l'existence de molécules non dissociées, plus ou moins groupées en essaims... DEBYE a récemment imaginé une méthode d'investigation à l'aide des rayons X ou des rayons électroniques ; on peut en attendre des résultats très intéressants.

Sel gemme. — L'expérience montre qu'il absorbe moins que sa solution aqueuse saturée. Cette dernière renferme seulement 5,5 mol./litre. S'il était possible de préparer une solution plus concentrée, il est vraisemblable que sa transparence augmenterait constamment à partir d'une certaine valeur de la concentration (ainsi que pour l'acide chlorhydrique et le chlorure de lithium depuis 8,5 mol./litre).

Reprenant le raisonnement du paragraphe précédent, on peut calculer la concentration d'une solution aqueuse équivalente au cristal. La densité de celui-ci étant 2,26, on a :

$$C = \frac{2,26}{58,5} \times 1000 = 38,6 \text{ mol./litre.}$$

On admet actuellement l'existence des ions dans les cristaux (152), on peut donc trouver là un commencement d'explication de la grande transparence du sel gemme, mais

la différence entre sa structure et celle de la solution aqueuse est profonde ; il faut en tenir compte pour expliquer correctement les phénomènes.

On sait que, dans le sel gemme, Cl^- et Na^+ sont disposés aux sommets des mailles d'un réseau cubique, les deux sortes d'ions alternant le long de chaque arête du réseau. Comme dans le cas des solutions aqueuses, l'énergie absorbée est utilisée pour extraire un électron et lui communiquer une certaine énergie cinétique [HERTZFELD et WOLF (153), FRANCK et SCHEIBE (154), HILSCH et POHL (155)].

La solvation n'existe pas, mais la déformation de l'ion Cl^- subsiste. Elle est même importante car les cations peuvent se trouver très près de l'anion : les trajectoires électroniques sont fortement déformées. On ne peut prévoir d'une façon générale si les liaisons évoluent vers le type hétéropolaire ou homopolaire, ni si l'énergie nécessaire pour qu'un électron passe d'une trajectoire à une autre de quantum supérieur est augmentée ou diminuée.

Quoi qu'il en soit, la bande étant rejetée dans l'ultraviolet extrême, il est probable que l'énergie absorbée pour le saut électronique doit être très grande. De plus, on ne constate pas d'effet de température, au moins jusqu'à $+ 200^\circ \text{C}$. Cela semble s'expliquer par la rigidité des liaisons et l'absence de molécules d'eau fixées sur les ions : leurs distances relatives demeurent constantes à toute température dans les limites citées, ainsi que la déformation des ions Cl^- .

RÉSUMÉ

Le but de ce travail a été d'apporter une contribution à nos connaissances sur la constitution des électrolytes forts, grâce à des mesures d'absorption. Les recherches ont été faites sur l'acide chlorhydrique et les principaux chlorures alcalins et alcalino-terreux, dont la structure chimique est simple. J'ai pris soin d'éviter le plus possible les causes d'erreur déjà rencontrées dans les travaux analogues.

Méthode expérimentale. — J'ai employé la photométrie photographique en tenant compte des progrès réalisés par la technique pendant ces dernières années, notamment en utilisant comme source le tube à hydrogène de CHALONGE et LAMBREY et, pour l'analyse des spectres, le microphotomètre de CHALONGE et LAMBERT. Je me suis attaché à la mise au point des procédés pratiques de préparation et de purification des corps étudiés et j'ai vérifié spectroscopiquement la fidélité des résultats.

L'acide chlorhydrique a été obtenu par distillation fractionnée du gaz liquéfié, et dissolution de celui-ci dans l'eau très pure.

Pour les chlorures deux moyens ont été mis en œuvre :

Lorsque cela était possible (ClNa , ClK , ClNH_4 , Cl^2Sr , Cl^2Ba) les sels ont été précipités de leurs solutions aqueuses saturées, par addition d'acide chlorhydrique concentré pur ; les cristaux obtenus ont été essorés dans le vide, chauffés au four électrique à résistance pour éliminer l'acide retenu, puis dissous dans l'eau pure. Dans les autres cas (ClLi , Cl^2Mg , Cl^2Ca , le carbonate correspondant soigneusement purifié, ou préparé par une méthode donnant toute garantie, a été traité par l'acide chlorhydrique pur.

Résultats. — Dans leur expression, j'ai essayé de séparer les effets qu'on doit attribuer à chacun des facteurs qui déterminent l'absorption, principalement la concentration et la température. J'ai été conduit à montrer l'importance de faibles variations de cette dernière quand on travaille dans l'ultra-violet lointain, au voisinage immédiat du bord de la bande qui limite le spectre vers les courtes longueurs d'onde.

Dans le domaine exploré ($2\,816 - 1\,990\text{ Å}$) pour l'acide, ($2\,500 - 2\,170\text{ Å}$) pour les sels, les phénomènes observés sont les suivants :

Acide chlorhydrique et solutions aqueuses des chlorures.

1° Pour chaque concentration, à toute température, l'absorption augmente quand la longueur d'onde diminue. Cet accroissement peu marqué dans l'ultra-violet moyen, devient plus sensible à mesure que l'on approche de la bande d'absorption. Il est d'autant plus net que la concentration et la température sont plus élevées.

2° Pour chaque longueur d'onde, à toute température, le coefficient d'extinction croît avec la concentration dans le cas des solutions étendues. Il passe par un maximum dans les solutions concentrées si toutefois la concentration peut devenir suffisante (ClH, ClLi).

3° Dans les mêmes conditions expérimentales, le coefficient d'extinction moléculaire augmente avec la dilution et d'une façon considérable pour les très faibles concentrations. La loi de BEER n'est donc pas vérifiée pour l'acide chlorhydrique et les solutions aqueuses des chlorures étudiés.

4° Pour une longueur d'onde et une concentration déterminées, l'absorption croît avec la température d'autant plus rapidement que celle-ci est plus élevée. Cet effet, peu important dans l'ultra-violet moyen, même si la concentration est grande, devient considérable dans l'ultra-violet lointain au voisinage de la bande. Dans cette région l'absorption croît plus vite pour l'acide que pour les sels et l'accroissement est d'autant plus rapide que le cation est moins hydraté.

5° A la même température et à égalité de concentrations en ions Cl^- , l'acide chlorhydrique est plus transparent que les solutions aqueuses des chlorures alcalins dans l'ultra-violet moyen, mais plus absorbant dans l'ultra-violet extrême. La longueur d'onde d'inversion varie avec la température. Si le phénomène existe également dans le cas des alcalino-terreux les longueurs d'onde d'inversion sont situées dans le proche ultra-violet.

Les chlorures alcalins sont plus absorbants que les alcalino-terreux, les écarts entre les coefficients d'extinction des divers sels, particulièrement nets près de la bande d'absorption, sont surtout marqués entre les alcalins. Pour toute longueur d'onde, le coefficient d'extinction des chlorures croît pour les premiers cations de chaque série avec leur nombre atomique d'autant plus vite que la longueur d'onde est plus petite et la température plus grande, puis tend vers une limite quand le nombre atomique augmente.

Lorsque la concentration croît, le coefficient d'extinction augmenté d'autant plus rapidement que le nombre atomique du cation est plus grand, la longueur d'onde plus petite et la température plus élevée.

Solutions non aqueuses. — Afin de mettre en évidence le rôle du solvant dans les phénomènes d'absorption, des essais ont été tentés sur des solutions de gaz chlorhydrique dans l'hexane (purifié par agitation prolongée avec l'acide sulfurique concentré et distillation fractionnée). La transparence et la solubilité sont trop faibles pour permettre de conclure avec certitude.

Des expériences poursuivies dans le même but sur des solutions éthérées de gaz chlorhydrique, qui se sont montrées plus transparentes que l'éther pur, ont apporté un argument en faveur de l'existence du chlorure de diéthylxonium.

Des résultats quantitatifs ont été obtenus, pour des solutions de chlorure de sodium dans la glycérine. A ce propos, et sur les conseils de M. DARMOIS, j'ai purifié ce corps en

l'agitant avec du chlore pur et distillant ensuite plusieurs fois dans le vide. Sous 2 cm. d'épaisseur, le spectre d'absorption de la glycérine ne montre pas d'effet de température entre $+20$ et $+150^{\circ}\text{C.}$, au-dessus, il se modifie par suite d'une décomposition de ce corps. Le coefficient d'extinction du chlorure de sodium dans la glycérine est supérieur à celui du chlorure de sodium en solution aqueuse.

Gaz chlorhydrique liquéfié. — En collaboration avec B. VODAR, un dispositif expérimental a été mis au point pour résoudre ce problème particulièrement délicat. Nous avons déterminé les précautions à observer pour éliminer les hydrates et conserver le gaz chlorhydrique liquéfié pendant un temps suffisant. Il est nécessaire de distiller très lentement dans le vide le gaz préalablement liquéfié et d'effectuer la condensation au voisinage de -100°C. ; puis le liquide est injecté, par un capillaire calorifugé, dans une cuve de silice refroidie à -90°C. au moyen de protoxyde d'azote liquide.

L'expérience montre que le gaz chlorhydrique liquéfié est plus absorbant qu'en solution aqueuse.

Sel gemme. — J'ai effectué par une méthode différentielle des mesures quantitatives sur le spectre d'absorption du sel gemme. Le cristal est beaucoup plus transparent que sa solution aqueuse saturée. L'absorption est indépendante de la température, entre $+20$ et $+200^{\circ}\text{C.}$, mais la solution aqueuse des fragments du cristal se comporte à cet égard comme celle du chlorure de sodium pur.

Considérations théoriques. — J'ai tenté de donner une interprétation de l'ensemble de ces résultats en m'inspirant des théories générales qui s'étaient déjà montrées fécondes dans d'autres domaines. J'ai tenu compte des hypothèses développées par DEBYE, FAJANS, BJERRUM, sur la solvation des ions, leur association et leur déformation en solution concentrée. Avec FRANCK et SCHEIBE j'ai considéré le spectre d'absorption dans l'ultra-violet comme un spectre d'affinité électronique.

En appliquant la règle d'additivité de BIOT sous une forme géométrique signalée antérieurement par M. E. DARMOIS, j'ai montré que la présence de deux sortes de particules absorbantes dans les solutions moyennement concentrées des corps étudiés paraît nécessaire et suffisante pour rendre compte des variations du coefficient d'extinction moléculaire avec la concentration.

J'ai interprété l'effet de température par un changement de solvation des ions.

Ces hypothèses se sont trouvées d'accord avec les phénomènes observés pour le gaz chlorhydrique liquéfié et le sel gemme.

Elles conduisent à admettre la dissociation complète des électrolytes forts à toute concentration mais la présence dans leurs solutions concentrées d'ions libres et de groupements ioniques différents des molécules, vraisemblablement des ions associés dans le sens indiqué par BJERRUM.

On peut conclure que les résultats obtenus viennent à l'appui des idées suggérées par les travaux récemment effectués sur les électrolytes dans divers chapitres de la Physique.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

1. URBAIN et SHIBATA. — *C. R.*, **157**, 1913, p. 593.
2. MATSUNO. — *J. Coll. Sc. Imp. Un. Tokyo*, **41**, 1921, p. 10.
3. JOB. — *Ann. Chim*, **9**, 1928, p. 113.
4. OSTROMISLENSKY. — *Ber. D. Chem. Gesell.*, 1911, p. 268.
5. TSAKALOTOS. — *Bull. Soc. Chim.*, **41**, 1912, p. 284.
6. JONES et STRONG. — *Am. Chem. J.*, **43**, 1910, p. 224.
7. CHALONGE et LAMBREY. — *C. R.*, **184**, 1927, p. 1057 ;
188, 1929, p. 1104.
8. CHALONGE et LAMBREY. — *Rev. Opt.*, **8**, 1929, p. 332.

PRÉLIMINAIRES

9. HALBAN et SIEDENTOPF. — *Z. Phys. Chem.*, B. **100**, 1922, p. 208.
10. GAMBETTA. — *Rev. Opt.*, **10**, 1931, p. 297.
11. LECOMTE. — *Recueil Conférences Rapports* : Le spectre infra-rouge.
12. JULIUS. — *Arch. Néer.*, **22**, 1888, p. 310.
13. BRINDSMADÉ et KEMBLE. — *Proc. Nat. Acad.*, **3**, 1917, p. 420.
14. SCHAEFER et THOMAS. — *Z. f. Phys.*, **12**, 1922, p. 330.
15. HERZBERG et SPINKS. — *Z. f. Phys.*, **89**, 1934, p. 474.
16. { IMES. — *Astr. J.*, **50**, 1919, p. 251.
16. { IMES et RANDALL. — *Phys. Rev.*, **15**, 1920, p. 152.
16. { COLBY. — *Astr. J.*, **51**, 1920, p. 230.
16. { COLBY et MEYER. — *Phys. Rev.*, **17**, 1921, p. 268.
17. { COLBY, MEYER et BRONK. — *Astr. J.*, **57**, 1923, p. 7 ; *Phys. Rev.*, **21**, 1923, p. 389.
18. LOOMIS. — *Astr. J.*, **52**, 1920, p. 248.
19. KRATZER. — *Z. f. Phys.*, **3**, 1920, p. 460.
20. MEYER et LEVIN. — *Phys. Rev.*, **34**, 1929, p. 44.
21. BECKER. — *Z. f. Phys.*, **39**, 1925, p. 255 ; **59**, 1930, pp. 583 et 601.
22. HETTNER et BÖHME. — *Z. f. Phys.*, **72**, 1931, p. 95.
23. HARDY et SUTHERLAND. — *Phys. Rev.*, **41**, 1932, p. 471.
24. HARDY, BARKER et DENNISON. — *Phys. Rev.*, **42**, 1932, p. 279.
25. RANDALL, COLBY et PATON. — *Phys. Rev.*, **15**, 1920, p. 541.
26. SPENCE et HOLLEY. — *Phys. Rev.*, **19**, 1922, p. 397.
27. HETTNER. — *Z. f. Phys.*, **78**, 1932, p. 141.
28. HETTNER. — *Z. f. Phys.*, **89**, 1934, p. 234.

29. KEMBLE. — *Phys. Rev.*, **8**, 1916, p. 689; **15**, 1920, p. 95; **19**, 1922, p. 394; **21**, 1923, p. 713; **25**, 1925, p. 1; *Z. f. Phys.*, **35**, 1925, p. 286.
30. KRATZER. — *Z. f. Phys.*, **3**, 1920, p. 289; *Ann. der. Phys.*, **67**, 1922, p. 127; **71**, 1923, p. 72.
31. CZERNY. — *Z. f. Phys.*, **34**, 1925, p. 227; **44**, 1927, p. 235.
32. COLBY. — *Phys. Rev.*, **34**, 1929, p. 53.
33. DUNHAM. — *Phys. Rev.*, **34**, 1929, p. 438; **35**, 1930, p. 1347.
34. BOURGIN. — *Phys. Rev.*, **29**, 1927, p. 794; **31**, 1928, p. 704; **32**, 1928, p. 237.
35. WOOD et DIEKE. — *Phys. Rev.*, **35**, 1930, p. 1355.
36. GUY, SCHÆFER et JONES. — *Phys. Z.*, **14**, 1913, p. 278; *W. Public Carneg. Inst.*, n° 215, 1915.
37. COLLINS. — *Phys. Rev.*, **19**, 1922, p. 395; **20**, 1922, p. 486.
38. REINKOBER. — *Z. f. Phys.*, **35**, 1925, p. 179.
39. NICHOLS et RUBENS. — *Phys. Rev.*, **5**, 1897, pp. 98 et 152.
40. RUBENS et TROWBRIDGE. — *Wied. Ann.*, **60**, 1897, p. 724.
41. SCHÆFER et BORMUTH. — *Z. f. Phys.*, **50**, 1928, p. 363.
42. CZERNY. — *Phys. Z.*, **30**, 1929, p. 910; *Z. f. Phys.*, **65**, 1930, p. 600.
43. BARNES et CZERNY. — *Z. f. Phys.*, **72**, 1931, p. 447.
44. RUBENS et HERTZ. — *Berl. Ber.*, 1912, p. 256.
45. LEIFSON. — *Astr. J.*, **63**, 1926, p. 73.
46. MALAN. — *These Paris*, 1931, série A, n° 215, n° d'ordre 239.
47. CŒHN et STRUCKARDT. — *Z. Phys. Chem.*, B. **91**, 1916, p. 722.
48. BRANNIGAN et MACBETH. — *J. Chem. Soc. London*, **109**, 1916, p. 1277.
49. HUTTIG et KÜCKENTHAL. — *Z. Elektrochem.*, **34**, 1928, p. 14.
50. HANTZSCH. — *Ber. D. Chem. Gesell.*, **59**, 1926, p. 1096.
51. DROSSBACH. — *Ber. D. Chem. Gesell.*, **35**, 1902, p. 92.
52. HOUSTON. — *Proc. Roy. Soc. Edimburg*, **32**, 1911, p. 40.
53. CRYMBLE. — *J. Chem. Soc. London*, **101**, 1912, p. 266.
54. HÜTTIG et KELLER. — *Z. f. Elektrochem.*, **31**, 1925, p. 390.
55. MÜLLER. — *Ann. der Physik.*, **82**, 1927, p. 39.
56. { FRANCK, KUHN et ROLLEFSON. — *Z. f. Phys.*, **43**, 1927, p. 155.
 { FRANCK. — *Z. f. Phys.*, Chem. A., 1928, p. 22.
57. SCHEIBE. — *Ber. D. Chem. Gesell.*, **57**, 1924, p. 1330; **59**, 1926, p. 1321; *Z. Physik. Chem.*, B. **5**, 1929, p. 355.
58. FROMHERZ et MENSCHICK. — *Z. f. Phys. Chem.*, B. **7**, 1930, p. 439.
59. POOL. — *Z. f. Physik.*, **29**, 1924, p. 311.
60. GETMANN. — *J. Phys. Chem.*, **29**, 1925, p. 853.
61. VITERBI. — *Gazz. Chim. Ital.*, **57**, 1927, p. 615.
62. HANTZSCH. — *Z. Phys. Chem.*, B. **134**, 1928, p. 453.
63. KOCZKAS. — *Z. f. Phys.*, **59**, 1930, p. 274; **61**, 1930, p. 545.
64. DIAMOND et FROMHERZ. — *Z. Physik. Chem.*, B. **9**, 1930, p. 289.
65. JONES et STRONG. — *Am. Chem. J.*, **43**, 1910, pp. 37, 97, 224.

66. RETSCHINSKY. — *Ann. d. Phys.*, **42**, 1913, p. 1580.
67. SCHEIBE. — *Naturwiss.*, **17**, 1929, p. 86; *Z. Elektrochem.*, **35**, 1929, p. 701.
68. HULBURT. — *J. opt. Soc. Am.*, **17**, 1928, p. 15.
69. TSUKAMOTO. — *Thèse Paris*, 1927, série A, n° 1090, n° d'ordre 1934.
70. RIBAUD. — *Ann. de Phys.*, **12**, 1919, p. 107.
71. STÖCKL. — *Inaugural dissertation*, München, 1900.
72. KLINGSTEDT. — *C. R.*, **174**, 1922, p. 812.
73. SCHEIBE. — *Ber. D. chem. Gesell.*, **58**, 1925, p. 586.
74. HERTZ. — *Wied. Ann.*, **31**, 1887, p. 983.
75. LENARD. — *Ann. der Phys.*, **1**, 1890, p. 486.
76. MARTENS. — *Ver. D. Phys. Gesell.*, 1902, p. 138.
77. LYMAN. — *The spectroscopy of the extreme ultra-violet*, 1914, p. 57.
78. QUINT. — *Diplôme d'E. S.*, Paris, 1924, n° 253.
79. PFLÜGER. — *Physik. Z.*, **5**, 1904, p. 215.
80. SMITH. — *Phys. Rev.*, **39**, 1932, p. 1013; **44**, 1933, p. 520.
81. LEROUX. — *C. R.*, **188**, 1929, p. 904.
82. { HILSCH. — *Z. f. Phys.*, **44**, 1927, p. 421.
 { HILSCH et POHL. — *Z. f. Phys.*, **57**, 1929, p. 145; **59**, 1930, p. 812; **68**, 1931, p. 721.
83. RETSCHINSKY. — *Ann. der. Phys.*, **27**, 1908, p. 100.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

84. FABRY et BUISSON. — *J. de Phys.*, **3**, 1913, p. 197; *Rev. Opt.*, **3**, 1924, p. 24.
85. CABANNES. — *Ann. de Phys.*, **15**, 1921, p. 1.
86. LEY et VOLBERT. — *Z. Phys. Chem.*, B. **130**, 1927, p. 308.
87. HARRISON. — *J. Opt. Soc. Amer.*, **19**, 1929, p. 267.
88. CHALONGE et LAMBERT. — *C. R.*, **180**, 1925, p. 924; *Rev. Opt.*, **5**, 1926, p. 404.
89. BOUASSE. — *Ann. Fac. Sc. Toulouse*, **8**, 1894.
90. HAM, FEHR et BITNER. — *J. of Franklin Inst.*, **178**, 1914, p. 299.
91. HARRISON et HESTHAL. — *J. Opt. Soc. Amer.*, **8**, 1924, p. 474.
92. ROBERTSON. — *J. Opt. Soc. Amer.*, **7**, 1923, p. 983.
93. HARRISON et HESTHAL. — *J. Opt. Soc. Amer.*, **18**, 1929, p. 493.
94. DUCLAUX et JEANTET. — *J. de Phys.*, **2**, 1921, p. 156.
95. JAUSSEMAN. — *Rev. Opt.*, **8**, 1929, p. 119.
96. BALDET. — *Astron.*, **38**, 1924, p. 383.
97. CHALONGE et LAMBREY. — *Rev. Opt.*, **8**, 1929, p. 340.

CHAPITRE II

98. IMES. — *Astr. J.*, **50**, 1919, p. 251.
99. HULETT. — *Z. Phys. Chem.*, B, **21**, 1897, p. 297.
100. OSTWALD et LUTHER. — *Manuel Pratique des mesures physico-chimiques*, 1904, p. 465.
101. MÜLLER. — *La pratique électrochimique*, 1923.
102. MICHELIS. — *Manuel de techniques physicochimiques*.
103. KOHLRAUSCH et HOLBORN. — *Recueil des constantes de la Soc. Fr. de Phys.*, p. 594.
104. RIMATTEI. — *Revue Médicale de France et des Colonies*, n° 1, janvier 1927.
105. V. HENRI et DEMASSIEUX. — *C. R.*, **193**, 1931, p. 591.
106. DARMOIS et TRÉHIN. — *Bull. Soc. Fr. de Phys.*, 16 mars 1934, p. 73.
107. RIEUMAJOU. — *Diplôme d'E. S.*, Paris, 1935, n° 597.
108. TRÉHIN. — *C. R.*, **191**, 1930, p. 774.
109. GUYE et TER-GAZARIAN. — *C. R.*, **143**, 1906, p. 1233.
110. GRAY. — *Proc. Chem. Soc.*, **23**, 1907, p. 119.
111. GRAY et BURT. — *Proc. Chem. Soc.*, **24**, 1908, p. 215.
112. CARDOSO et GERMANN. — *J. de Ch. Phys.*, 1912, p. 517.
113. SCHEUER. — *J. de Ch. Phys.*, 1910, p. 289.
114. TRÉHIN. — *C. R.*, **193**, 1931, p. 1089; **199**, 1934, p. 1047.
115. ENGEL. — *C. R.*, **102**, 1886, p. 619; **104**, 1887, p. 434.
116. GUTHRIE et NANCE. — *Trans. Farad. Soc.*, **27**, 1931, p. 228.
117. SCHREINEMAKERS et FIGEE. — *Chem. Weekblad.*, **8**, 1911, p. 683; *Arch. Néer.*, **2**, 1913, p. 39.
118. MILIKAN. — *Z. Phys. Chem.*, B, **92** (1916-1918), p. 59.
119. O'CONNOR. — *J. Chem. Soc.*, **130**, 1927, p. 2700.
120. KRAUSE. — *Ann. d. Chem.*, **165**, 1872, p. 38.
121. ANDRE. — *C. R.*, **94**, 1882, p. 444; *Ann. Ch. Phys.*, **3**, 1884, p. 79.
122. BENDER. — *Z. Anorg. Chem.*, **4**, 1892, p. 644.
123. KLATZO. — *Z. Chem.*, **12**, 1869, p. 129.
124. DEBRAY. — *Ann. Phys. Chem.*, **3**, 1855, p. 44.
125. PARSONS. — *J. Am. Chem.*, **26**, 1904, p. 721.
126. TABOURY. — *C. R.*, **185**, 1927, p. 275.
127. SCHMIDT. — *Thèse*, Paris; 1929, série A, n° 185, n° d'ordre 208.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

128. TOURNAIRE. — *Diplôme d'E. S.*, Paris, 1935, n° 598.
129. SCHÆFER. — *Z. Anorg. Chem.*, **97**, 1916, p. 285.
130. TRÉHIN. — *C. R.*, **195**, 1932, p. 1269.

131. LAINÉ. — *Rev. Opt.*, **12**, 1933, p. 472.
 132. HIRAI. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1**, 1926, p. 123.
 133. TSELIKOFF. — *J. Soc. Phys. Chim. R.*, **36**, p. 200; *Bull. Soc. Chim.*, **34**, 1905, p. 253.
 134. TRÉHIN et VODAR. — *C. R.*, **200**, 1935, p. 1663.

CHAPITRE II

135. TRÉHIN. — *C. R.*, **198**, 1934, p. 1492.

CHAPITRE III

136. TRÉHIN. — *C. R.*, **199**, 1934, p. 1047.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

137. WIEN. — *Ann. d. Phys.*, **83**, 1927, p. 327; **85**, 1928, p. 795.
 138 { DEBYE et HÜCKEL. — *Phys. Z.*, **24**, 1923, p. 185.
 { HÜCKEL. — *Phys. Z.*, **26**, 1925, p. 93.
 139. FAJANS et JOSS. — *Z. f. Phys.*, **23**, 1924, p. 1.
 140. WASASTJERNA. — *Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys. Math.*, **38**, 1923, p. 1; *Chem. Centralblatt.*, **3**, 1923, p. 587.
 141. HARTLEY et RAIKES. — *Trans. Farad. Soc.*, **23**, 1927, p. 395.
 142. JONES et GETMANN. — *Am. Chem. J.*, **41**, 1909, p. 19.
 143. RÉMY. — *Die Elektrolytische Wasser Überführung*.

CHAPITRE II

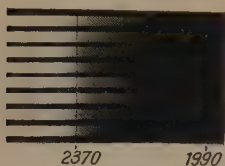
- 144 { FRANCK et SCHEIBE. — *Z. Phys. Chem.*, **139**, 1928, p. 22.
 { SCHEIBE. — *Naturwiss.*, **17**, 1929, p. 86; *Z. Elektrochem.*, **35**, 1920, p. 701.
 145. HABER. — *Naturwiss.*, **19**, 1931, p. 450.
 146. BIALOBRZESKI. — *Bull. Acad. Pol. Sc. et Lt. A.*, 1923, p. 57, analysé dans *J. de Phys.*, **5**, D., 1924, p. 173.
 147. DAVIES. — *J. Phys. chem.*, **29**, 1925, p. 974.
 148. ARNDSSEN. — *Ann. Phys. et Chim. (3)*, **54**, 1858, p. 403.
 149. DARMOIS. — *Ann. de Phys.*, **22**, 1911, p. 247.
 150. BRUHAT. — *Ann. de Phys.*, **3**, 1915, p. 232.
 151. GHOSH. — *J. Chem. Soc.*, **113**, 1918, pp. 449, 627, 707, 790; *Trans. Farad. Soc.*, **15**, 1919, p. 154; *J. Chem. Soc.*, **117**, 1920, pp. 828 et 1390; *Z. f. Phys. Chem.*, **98**, 1921, p. 211.
 152. MAUGUIN. — *Recueil Conférences. Rapports : La structure des cristaux*.
 153. HERTZFELD et WOLF. — *Ann. d. Phys.*, **78**, 1925, p. 52.
 154. FRANCK et SCHEIBE. — *Z. Phys. Chem.*, **139**, 1928, p. 22.
 155. HILSCH et POHL. — *Z. f. Phys.*, **57**, 1929, p. 145.

Echantillons d'acide chlorhydrique d'origines variées.

Épaisseur 2 cm. — Concentration 10 mol./lit. Température 18°.

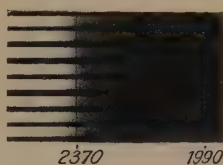
Avant purification

Après purification



1

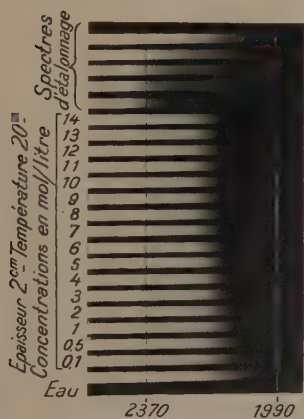
Acide chlorhydrique



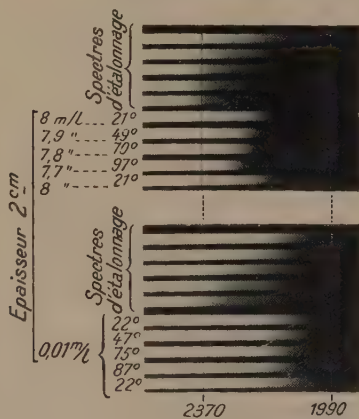
2

Influence de la concentration

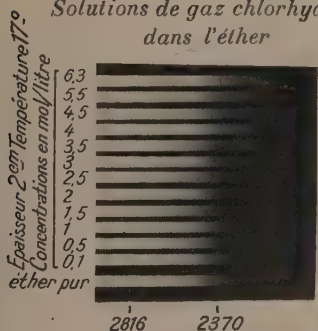
Influence de la température



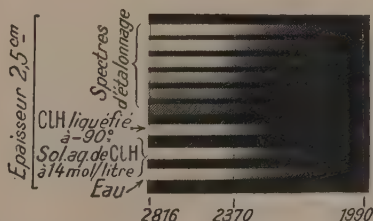
3



4

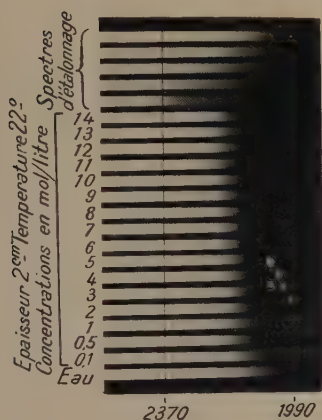
*Solutions de gaz chlorhydrique dans l'éther**Gaz chlorhydrique liquéfié*

5



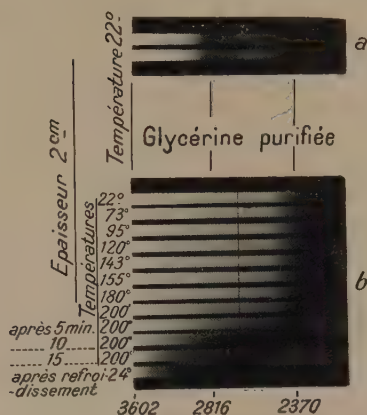
6

*Solutions aqueuses
de chlorure de lithium.
Influence de la concentration*



7

*Glycérine.
Deux échantillons de
glycérine « pure » du commerce*



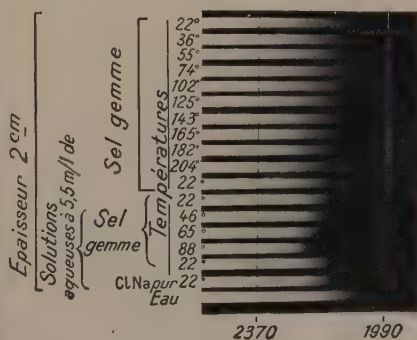
8

*Solutions de chlorure de sodium
dans la glycérine et dans l'eau*



9

*Sel gemme
et solution aqueuse
de sel gemme*



10

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	I

PRÉLIMINAIRES

A. — Grandeurs mesurant l'absorption.	6
B. — Résumé des travaux antérieurs	9

PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODES D'ÉTUDE

CHAPITRE PREMIER. — <i>Photométrie photographique</i>	21
---	----

A. — Généralités	21
B. — Dispositif expérimental et mode opératoire.	24
a) Source.	24
b) Cuves	24
c) Réducteurs d'intensité	27
d) Spectrographe	29
e) Plaques	30
C. — Précision des mesures	31

CHAPITRE II. — <i>Préparation et purification des corps</i>	35
---	----

A. — Généralités	35
B. — Eau	35
C. — Acide chlorhydrique.	37
D. — Chlorures	40

DEUXIÈME PARTIE

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

	Pages
CHAPITRE PREMIER. — <i>Solutions chlorhydriques. Gaz chlorhydrique liquéfié</i>	48
A. — Généralités	48
B. — Solutions aqueuses	49
a) Coefficients d'extinction	49
b) Coefficients d'extinction moléculaire	62
C. — Solutions non aqueuses.	78
a) Solutions dans l'hexane	78
b) Solutions dans l'éther	78
D. — Gaz chlorhydrique liquéfié.	80
CHAPITRE II. — <i>Solutions de chlorures. Sel gemme</i>	88
A. — Généralités	88
B. — Solutions aqueuses	88
a) Coefficients d'extinction	88
b) Coefficients d'extinction moléculaire	106
C. — Solutions non aqueuses.	124
D. — Sel gemme.	128
CHAPITRE III. — <i>Comparaison des spectres de l'acide chlorhydrique et des solutions aqueuses de chlorures.</i>	132

TROISIÈME PARTIE

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

CHAPITRE PREMIER. — <i>Généralités</i>	142
CHAPITRE II. — <i>Application aux spectres de l'acide chlorhydrique et des solutions de chlorures</i>	146
RÉSUMÉ	155
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	160

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les réactions nucléaires.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 20 juin 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

